



JP7098521

Biblio

Page 1

Drawing



ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER, TWO-COMPONENT DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

Patent Number: JP7098521
Publication date: 1995-04-11
Inventor(s): OKADO KENJI; others: 06
Applicant(s): CANON INC
Requested Patent: ☐ JP7098521
Application Number: JP19940106815 19940520
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/107; G03G9/08; G03G9/113; G03G13/09; G03G15/01; G03G15/08
EC Classification:
Equivalents: JP3029180B2

Abstract

PURPOSE: To provide a carrier capable of giving a high quality image having high image quality, high definition and high image density over a long period of time, hardly lowering image density or causing blurring even when a color original having a large image area is continuously copied, ensuring rapid start up of triboelectric charge between a toner and the carrier and having low dependency of triboelectric charge on the environment.

CONSTITUTION: This electrophotographic carrier has 15-45 μ m 50% average particle diameter (D50) and contains 1-20% carrier particles having $\leq 22\mu$ m, $\leq 3\%$ carrier particles having $\leq 16\mu$ m, 2-15% carrier particles having $\geq 62\mu$ m and $\leq 2\%$ carrier particles having $\geq 88\mu$ m. The specific surface area S1 of this carrier measured by an air permeation method and the specific surface area S2 calculated by the equation satisfy $1.2 \leq S1/S2 \leq 2.0$.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3029180号

(P3029180)

(45) 発行日 平成12年 4 月 4 日 (2000. 4. 4)

(24) 登録日 平成12年 2 月 4 日 (2000. 2. 4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

G 0 3 G 9/10
9/08
9/113
13/09
15/01G 0 3 G 9/10
13/09
15/01
9/08

J

3 7 1

請求項の数62(全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-106815

(22) 出願日 平成 6 年 5 月 20 日 (1994. 5. 20)

(65) 公開番号 特開平7-98521

(43) 公開日 平成 7 年 4 月 11 日 (1995. 4. 11)

審査請求日 平成10年 4 月 27 日 (1998. 4. 27)

(31) 優先権主張番号 特願平5-139925

(32) 優先日 平成 5 年 5 月 20 日 (1993. 5. 20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-173583

(32) 優先日 平成 5 年 6 月 22 日 (1993. 6. 22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-195309

(32) 優先日 平成 5 年 7 月 13 日 (1993. 7. 13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号

(72) 発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 藤田 亮一

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 ▲瀧▼口 剛

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100069877

弁理士 丸島 儀一

審査官 菅野 芳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用キャリア、二成分系現像剤及び画像形成方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 キャリア粒子を有する電子写真用キャリアにおいて、

該キャリアは、50%平均粒径 (D_{50}) 15~45 μm を有し、該キャリアは、22 μm より小さいキャリア粒子を1~20%含有しており、16 μm より小さいキャリア粒子を3%以下含有しており、62 μm 以上のキャリア粒子を2~15%含有しており、かつ88 μm 以上のキャリア粒子を2%以下含有しており、

該キャリアは、空気透過法によって測定される該キャリア 10
Aの比表面積 S_1 と、下記式

【外 1】

$$S_2 = \frac{6}{\rho \cdot D_{50}} \times 10^4$$

 ρ : キャリアの比重によって算出される該キャリアの比表面積 S_2 とが下記

2

条件

$$1. \quad 2 \leq S_1 / S_2 \leq 2.0$$

を満たすことを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項 2】 該キャリアの比表面積 S_1 及び S_2 が下記
条件

$$1. \quad 3 \leq S_1 / S_2 \leq 1.8$$

を満たすことを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用
キャリア。

【請求項 3】 該キャリアは、3000エルステッドの
印加磁場において、飽和磁化35~90 emu/g、残
留磁化10 emu/g以下及び保磁力40エルステッド
以下を有することを特徴とする請求項 1 記載の電子写真
用キャリア。

【請求項 4】 該キャリアは、3000エルステッドの
印加磁場において、飽和磁化35~90 emu/g、残

留磁化10emu/g以下及び保磁力30エルステッド以下を有することを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリア。

【請求項5】 該キャリアは、被覆樹脂により被覆されていることを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリア。

【請求項6】 該キャリアの比表面積 S_1 が下記条件
 $350 \leq S_1 \leq 600$

を満たし、該キャリアは、 $2.2\mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子を1~20%含有し、 $2.2\sim 6.2\mu\text{m}$ のキャリア粒子を75%以上含有し、かつ $6.2\mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を2~15%含有していることを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリア。

【請求項7】 該キャリアの比表面積 S_1 が下記条件
 $380 \leq S_1 \leq 550$

を満たし、該キャリアは、 $2.2\mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子を2~15%含有し、 $2.2\sim 6.2\mu\text{m}$ のキャリア粒子を78%以上含有し、かつ $6.2\mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を4~13%含有していることを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリア。

【請求項8】 該キャリアは、3000エルステッドの印加磁場において、飽和磁化35~90emu/g、残留磁化10emu/g以下及び保磁力40エルステッド以下を有することを特徴とする請求項6記載の電子写真用キャリア。

【請求項9】 該キャリアは、 $1.8\sim 3.2\text{g}/\text{cm}^3$ の見掛け密度を有することを特徴とする請求項6記載の電子写真用キャリア。

【請求項10】 トナー及びキャリアを有する二成分系キャリアにおいて、

該キャリアは、キャリア粒子を有しており、該キャリアは、50%平均粒径(D_{50}) $1.5\sim 4.5\mu\text{m}$ を有し、該キャリアは、 $2.2\mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子を1~20%含有しており、 $1.6\mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子を3%以下含有しており、 $6.2\mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を2~15%含有しており、かつ $8.8\mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を2%以下含有しており、

該キャリアは、空気透過法によって測定される該キャリアの比表面積 S_1 と、下記式

【外2】

$$S_2 = \frac{6}{\rho \cdot D_{50}} \times 10^4 \quad \rho : \text{キャリアの比重}$$

によって算出される該キャリアの比表面積 S_2 とが下記条件

$$1.2 \leq S_1/S_2 \leq 2.0$$

を満たすことを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項11】 該キャリアの比表面積 S_1 及び S_2 が下記条件

$$1.3 \leq S_1/S_2 \leq 1.8$$

を満たすことを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤

像剤。

【請求項12】 該キャリアは、3000エルステッドの印加磁場において、飽和磁化35~90emu/g、残留磁化10emu/g以下及び保磁力40エルステッド以下を有することを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項13】 該キャリアは、3000エルステッドの印加磁場において、飽和磁化35~90emu/g、残留磁化10emu/g以下及び保磁力30エルステッド以下を有することを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項14】 該キャリアは、被覆樹脂により被覆されていることを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項15】 該キャリアの比表面積 S_1 が下記条件
 $350 \leq S_1 \leq 600$

を満たし、該キャリアは、 $2.2\mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子を1~20%含有し、 $2.2\sim 6.2\mu\text{m}$ のキャリア粒子を75%以上含有し、かつ $6.2\mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を2~15%含有していることを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項16】 該キャリアの比表面積 S_1 が下記条件
 $380 \leq S_1 \leq 550$

を満たし、該キャリアは、 $2.2\mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子を2~15%含有し、 $2.2\sim 6.2\mu\text{m}$ のキャリア粒子を78%以上含有し、かつ $6.2\mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を4~13%含有していることを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項17】 該キャリアは、3000エルステッドの印加磁場において、飽和磁化35~90emu/g、残留磁化10emu/g以下及び保磁力40エルステッド以下を有することを特徴とする請求項15記載の二成分系現像剤。

【請求項18】 該キャリアは、 $1.8\sim 3.2\text{g}/\text{cm}^3$ の見掛け密度を有することを特徴とする請求項15記載の二成分系現像剤。

【請求項19】 該トナーは、重量平均粒径 $3\sim 7\mu\text{m}$ を有し、かつ $5.04\mu\text{m}$ 以下の粒径のトナーを40個数%より多く含有し、 $4\mu\text{m}$ 以下の粒径のトナーを10~70個数%含有し、 $8\mu\text{m}$ 以上の粒径のトナーを2~20体積%含有し、 $10.08\mu\text{m}$ 以上のトナーを6体積%以下含有していることを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項20】 該トナーは、重量平均粒径 $3\sim 7\mu\text{m}$ を有し、かつ $5.04\mu\text{m}$ 以下の粒径のトナーを40個数%より多く、90個数%以下含有し、 $4\mu\text{m}$ 以下の粒径のトナーを15~60個数%含有し、 $8\mu\text{m}$ 以上の粒径のトナーを3.0~18.0体積%含有し、 $10.08\mu\text{m}$ 以上の粒径のトナーを4体積%以下含有していることを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項21】 該トナーは、着色剤含有樹脂粒子及び外添剤を含有することを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項22】 該外添剤は、酸化チタンを有することを特徴とする請求項21記載の二成分系現像剤。

【請求項23】 該酸化チタン微粒子は、アナターゼ型酸化チタン微粒子を有することを特徴とする請求項22記載の二成分系現像剤。

【請求項24】 該酸化チタン微粒子は、カップリング剤により表面処理されていることを特徴とする請求項22記載の二成分系現像剤。

【請求項25】 該酸化チタン微粒子は、水系中でカップリング剤を加水分解しながら表面処理されていることを特徴とする請求項24記載の二成分系現像剤。

【請求項26】 該酸化チタン微粒子は、20～98%の疎水化度を有していることを特徴とする請求項22記載の二成分系現像剤。

【請求項27】 コールターカウンターの体積平均分布データより算出されるトナーの重量平均粒径から直接計算したトナーの比表面積を S_A 、コールターカウンターの個数平均分布から算出したトナーの比表面積を S_B とした時、該トナーは、下記条件

$$1. 0 \leq S_B \leq 1.8 \text{ (m}^2/\text{g)},$$

$$1. 20 \leq S_B/S_A \leq 1.70$$

を満たし、かつ該トナーは4.0 μm 以下の粒径を有するトナーを10～70個数%含有することを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項28】 コールターカウンターの体積平均分布データより算出されるトナーの重量平均粒径から直接計算したトナーの比表面積を S_A 、コールターカウンターの個数平均分布から算出したトナーの比表面積を S_B とした時、該トナーは、下記条件

$$1. 0.5 \leq S_B \leq 1.7 \text{ (m}^2/\text{g)},$$

$$1. 20 \leq S_B/S_A \leq 1.60$$

を満たし、かつ該トナーは4.0 μm 以下の粒径を有するトナーを15～60個数%含有することを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項29】 該キャリアは、3000エルステッドの印加磁場において、飽和磁化35～90 emu/g 、残留磁化10 emu/g 以下及び保磁力40エルステッド以下を有し、かつ該トナーは、重量平均粒径3～7 μm を有し、かつ5.04 μm 以下の粒径のトナーを40個数%より多く含有し、4 μm 以下の粒径のトナーを10～70個数%含有し、8 μm 以上の粒径のトナーを2～20体積%含有し、10.08 μm 以上のトナーを6体積%以下含有していることを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項30】 該キャリアの比表面積 S_1 が下記条件

$$350 \leq S_1 \leq 600$$

を満たし、該キャリアは、22 μm より小さいキャリア

粒子を1～20%含有し、22～62 μm のキャリア粒子を75%以上含有し、かつ62 μm 以上のキャリア粒子を2～15%含有しており、かつコールターカウンターの体積平均分布データより算出されるトナーの重量平均粒径から直接計算したトナーの比表面積を S_A 、コールターカウンターの個数平均分布から算出したトナーの比表面積を S_B とした時、該トナーは、下記条件

$$1. 0 \leq S_B \leq 1.8 \text{ (m}^2/\text{g)}$$

$$1. 20 \leq S_B/S_A \leq 1.70$$

を満たし、かつ該トナーは、4.0 μm 以下の粒径を有するトナーを10～70個数%含有することを特徴とする請求項10記載の二成分系現像剤。

【請求項31】 潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体との現像領域で、該潜像保持体に保持されている潜像を該現像剤担持体に担持されたトナー及びキャリアを有する二成分系現像剤のトナーで現像する画像形成方法において、

該キャリアは、キャリア粒子を有しており、該キャリアは、50%平均粒径(D_{50})15～45 μm を有し、該キャリアは、22 μm より小さいキャリア粒子を1～20%含有しており、16 μm より小さいキャリア粒子を3%以下含有しており、62 μm 以上のキャリア粒子を2～15%含有しており、かつ88 μm 以上のキャリア粒子を2%以下含有しており、

該キャリアは、空気透過法によって測定される該キャリアの比表面積 S_1 と、下記式

【外3】

$$S_2 = \frac{6}{\rho \cdot D_{50}} \times 10^4 \quad \rho: \text{キャリアの比重}$$

によって算出される該キャリアの比表面積 S_2 とが下記条件

$$1. 2 \leq S_1/S_2 \leq 2.0$$

を満たすことを特徴とする画像形成方法。

【請求項32】 該キャリアの比表面積 S_1 及び S_2 が下記条件

$$1. 3 \leq S_1/S_2 \leq 1.8$$

を満たすことを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項33】 該キャリアは、3000エルステッドの印加磁場において、飽和磁化35～90 emu/g 、残留磁化10 emu/g 以下及び保磁力40エルステッド以下を有することを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項34】 該キャリアは、3000エルステッドの印加磁場において、飽和磁化35～90 emu/g 、残留磁化10 emu/g 以下及び保磁力30エルステッド以下を有することを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項35】 該キャリアは、被覆樹脂により被覆されていることを特徴とする請求項31記載の画像形成方

法。

【請求項36】 該キャリアの比表面積 S_1 が下記条件
 $350 \leq S_1 \leq 600$

を満たし、該キャリアは、 $22 \mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子を1~20%含有し、 $22 \sim 62 \mu\text{m}$ のキャリア粒子を75%以上含有し、かつ $62 \mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を2~15%含有していることを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項37】 該キャリアの比表面積 S_1 が下記条件
 $380 \leq S_1 \leq 550$

を満たし、該キャリアは、 $22 \mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子を2~15%含有し、 $22 \sim 62 \mu\text{m}$ のキャリア粒子を78%以上含有し、かつ $62 \mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を4~13%含有していることを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項38】 該キャリアは、3000エルステッドの印加磁場において、飽和磁化 $35 \sim 90 \text{emu/g}$ 、残留磁化 10emu/g 以下及び保磁力40エルステッド以下を有することを特徴とする請求項36記載の画像形成方法。

【請求項39】 該キャリアは、 $1.8 \sim 3.2 \text{g/cm}^3$ の見掛け密度を有することを特徴とする請求項36記載の画像形成方法。

【請求項40】 該トナーは、重量平均粒径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ を有し、かつ $5.04 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナーを40個数%より多く含有し、 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナーを10~70個数%含有し、 $8 \mu\text{m}$ 以上の粒径のトナーを2~20体積%含有し、 $10.08 \mu\text{m}$ 以上のトナーを6体積%以下含有していることを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項41】 該トナーは、重量平均粒径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ を有し、かつ $5.04 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナーを40個数%より多く、90個数%以下含有し、 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナーを15~60個数%含有し、 $8 \mu\text{m}$ 以上の粒径のトナーを3.0~18.0体積%含有し、 $10.08 \mu\text{m}$ 以上の粒径のトナーを4体積%以下含有していることを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項42】 該トナーは、着色剤含有樹脂粒子及び外添剤を含有することを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項43】 該外添剤は、酸化チタンを有することを特徴とする請求項42記載の画像形成方法。

【請求項44】 該酸化チタン微粒子は、アナターゼ型酸化チタン微粒子を有することを特徴とする請求項43記載の画像形成方法。

【請求項45】 該酸化チタン微粒子は、カップリング剤により表面処理されていることを特徴とする請求項43記載の画像形成方法。

【請求項46】 該酸化チタン微粒子は、水系中でカップリング剤を加水分解しながら表面処理されていること

を特徴とする請求項45記載の画像形成方法。

【請求項47】 該酸化チタン微粒子は、20~98%の疎水化度を有していることを特徴とする請求項43記載の画像形成方法。

【請求項48】 コールターカウンターの体積平均分布データより算出されるトナーの重量平均粒径から直接計算したトナーの比表面積を S_A 、コールターカウンターの個数平均分布から算出したトナーの比表面積を S_B とした時、該トナーは、下記条件

$$1. 0 \leq S_B \leq 1.8 (\text{m}^2/\text{g}),$$

$$1. 20 \leq S_B/S_A \leq 1.70$$

を満たし、かつ該トナーは $4.0 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナーを10~70個数%含有することを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項49】 コールターカウンターの体積平均分布データより算出されるトナーの重量平均粒径から直接計算したトナーの比表面積を S_A 、コールターカウンターの個数平均分布から算出したトナーの比表面積を S_B とした時、該トナーは、下記条件

$$20 \quad 1. 0.5 \leq S_B \leq 1.7 (\text{m}^2/\text{g}),$$

$$1. 20 \leq S_B/S_A \leq 1.60$$

を満たし、かつ該トナーは $4.0 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナーを15~60個数%含有することを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項50】 該キャリアは、3000エルステッドの印加磁場において、飽和磁化 $35 \sim 90 \text{emu/g}$ 、残留磁化 10emu/g 以下及び保磁力40エルステッド以下を有し、かつ該トナーは、重量平均粒径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ を有し、かつ $5.04 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナーを40個数%より多く含有し、 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナーを10~70個数%含有し、 $8 \mu\text{m}$ 以上の粒径のトナーを2~20体積%含有し、 $10.08 \mu\text{m}$ 以上のトナーを6体積%以下含有していることを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項51】 該キャリアの比表面積 S_1 が下記条件
 $350 \leq S_1 \leq 600$

を満たし、該キャリアは、 $22 \mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子を1~20%含有し、 $22 \sim 62 \mu\text{m}$ のキャリア粒子を75%以上含有し、かつ $62 \mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を2~15%含有しており、かつコールターカウンターの体積平均分布データより算出されるトナーの重量平均粒径から直接計算したトナーの比表面積を S_A 、コールターカウンターの個数平均分布から算出したトナーの比表面積を S_B とした時、該トナーは、下記条件

$$1. 0 \leq S_B \leq 1.8 (\text{m}^2/\text{g})$$

$$1. 20 \leq S_B/S_A \leq 1.70$$

を満たし、かつ該トナーは、 $4.0 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナーを10~70個数%含有することを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

50 【請求項52】 潜像保持体と、それと対向する現像剤

担持体との現像領域で潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と、現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧と該第1電圧と該第2電圧の間の第3電圧を現像剤担持体に印加し、潜像保持体と現像剤担持体との間に現像電界を形成することにより、該潜像保持体に保持されている潜像を該現像剤担持体に担持されている二成分系現像剤のトナーで現像することを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項53】 潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる該第1電圧と現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる該第2電圧とを現像剤担持体に印加する合計時間 (T_1) よりも、該第1電圧と該第2電圧との間の該第3電圧を現像剤担持体に印加する時間の方が長いことを特徴とする請求項52記載の画像形成方法。

【請求項54】 該現像剤担持体は、マグネットローラを有しており、該現像剤担持体及び該マグネットローラの両方を回転し、又は該マグネットローラを固定し該現像剤担持体を回転し、該二成分系現像剤を該現像剤担持体上で循環搬送し、さらに潜像保持体と、それと対向する現像剤担持体との現像領域で潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧と該第1電圧と該第2電圧の間の第3電圧を現像剤担持体に印加し、潜像保持体と現像剤担持体との間に現像電界を形成することにより、該潜像保持体に保持されている潜像を該現像剤担持体に担持されている現像剤のトナーで現像する画像形成方法であって、潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる該第1電圧と現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧とを現像剤担持体に印加する合計時間 (T_1) よりも、該第1電圧と該第2電圧との間の該第3電圧を現像剤担持体に印加する時間の方が長く、かつ該マグネットローラは、反発極を有し、かつ現像領域における磁束密度は、600～1200 Gaussであることを特徴とする請求項31記載の画像形成方法。

【請求項55】 潜像保持体と、それと対向する現像剤担持体との現像領域で潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧と該第1電圧と該第2電圧の間の第3電圧を現像剤担持体に印加し、潜像保持体と現像剤担持体との間に現像電界を形成することにより、該潜像保持体に保持されている潜像を該現像剤担持体に担持されている現像剤のトナーで現像する画像形成方法において、

該トナーは、少なくとも着色剤含有樹脂粒子と外添剤を含有し、該トナーの重量平均粒径が3～7 μm であり、該トナーは、5.04 μm 以下の粒径を有するトナーを40個数%より多く含有し、4 μm 以下の粒径を有するトナーを10～70個数%含有し、8 μm 以上の粒径を

有するトナーを2～20体積%含有し、10.08 μm 以上の粒径を有するトナーを6体積%以下含有していることを特徴とする画像形成方法。

【請求項56】 該トナーは、重量平均粒径が3～7 μm を有し、かつ5.04 μm 以下の粒径のトナーを40個数%より多く、90個数%以下含有し、4 μm 以下の粒径のトナーを15～60個数%含有し、8 μm 以上の粒径のトナーを3.0～18.0体積%含有し、10.08 μm 以上の粒径のトナーを4体積%以下含有していることを特徴とする請求項55記載の画像形成方法。

【請求項57】 該外添剤は、酸化チタンを有することを特徴とする請求項55記載の画像形成方法。

【請求項58】 該酸化チタン微粒子は、アナターゼ型酸化チタン微粒子を有する事を特徴とする請求項57記載の画像形成方法。

【請求項59】 該酸化チタン微粒子は、カップリング剤により表面処理されていることを特徴とする請求項57記載の画像形成方法。

【請求項60】 該酸化チタン微粒子は、水系中でカップリング剤を加水分解しながら表面処理されていることを特徴とする請求項59記載の画像形成方法。

【請求項61】 該酸化チタン微粒子は、20～98%の疎水化度を有していることを特徴とする請求項57記載の画像形成方法。

【請求項62】 潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる該第1電圧と現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧とを現像剤担持体に印加する合計時間 (T_1) よりも、該第1電圧と該第2電圧との間の該第3電圧を現像剤担持体に印加する時間の方が長いことを特徴とする請求項55記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための電子写真用キャリア、二成分現像剤、及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 静電手段によって光導電材料の表面に像を形成し現像することは従来周知である。

【0003】 米国特許2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報の如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像上にトナーと呼ばれる極く微細に粉碎された検電材料を付着させることによって静電潜像に相当するトナー像を形成する。トナーは光導電層上の電荷量の大小に応じて静電潜像に引きつけられ、濃淡を持ったトナー像を形成する。

【0004】 次いで必要に応じて紙の如き画像支持体表

面にトナーを転写した後、加熱、加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0005】電気的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法は、例えば、米国特許第2,221,776号明細書に記載されている粉末雲法、米国特許第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法、米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、及び米国特許第3,909,258号明細書に記載されている導電性磁性トナーを用いる方法その他、現像剤担持体（現像スリーブ）と光導電層の間に交流成分と直接成分からなるバイアス電界を印加し現像を行う特開昭62-63970号公報に開示されている、所謂J/B現像法がある。

【0006】その代表的な方法としては、磁気ブラシ法があげられる。すなわち、キャリアとして鋼、フェライトの如き磁性を有する粒子を用い、トナーと磁性キャリアとからなる現像剤は磁石で保持され、その磁石の磁界により現像剤をブラシ状に配列させる。この磁気ブラシが光導電層上の静電潜像面と接触すると、トナーのみがブラシから静電潜像へ引きつけられ現像を行うものである。

【0007】これらの現像法に適用されるトナーとしては一般に熱可塑性樹脂に着色剤を混合分散後、微粉化したものが用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン系樹脂が最も一般的であるが、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂も用いられる。着色剤としてはカーボンブラックが最も広く使用され、また磁性トナーの場合は、酸化鉄系の黒色の磁性粉が多く用いられる。いわゆる二成分現像剤を用いる方式の場合には、トナーは通常ガラスビーズ、鉄粉の如きキャリア粒子と混合されて用いられる。

【0008】紙の如き最終複写画像形成部材上のトナー像は、熱、圧力の如き作用により支持体上に永久的に定着される。従来より、この定着工程は熱によるものが多く採用されている。

【0009】トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常、感光体上の残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0010】近年、複写機等においてモノカラー複写からフルカラー複写への展開が急速に進みつつあり、2色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化もなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol.22, No.1(1983)や「電子写真学会誌」Vol.25, No.1, P52(1986)のごとく色再現性、階調再現性の報告もある。

【0011】しかしテレビ、写真、カラー印刷物のように実物と直に対比されることはなく、さらに、実物よりも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとつ

ては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

【0012】さらに、近年、複写機の高精細、高画質化の要求が市場で高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細くなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。

【0013】すなわち、前記静電潜像の現像において、トナーは比較的大粒子であるキャリアと混合され、電子写真用現像剤として用いられる。トナーとキャリアの両者の組成は、相互の接触摩擦により、トナーが光導電層上の電荷と反対の極性を帯びるように選ばれる。両者の接触摩擦の結果、キャリアはトナーを表面に静電的に付着させ、現像剤として現像装置内を搬送し、また光導電層上にトナを供給する。

【0014】しかしながら、このような二成分現像剤を用い電子写真装置で多数枚連続複写を行うと、初期には鮮明で良好な画質を持った画像が得られるが、数万枚複写後はカブリの多いエッジ効果が著しく、階調性及び鮮明性に乏しい画像となる。

【0015】有彩色トナーを用いるカラー複写においては、連続階調性は画質に影響を及ぼす重要な因子であり、多数枚複写後に画像の周辺部のみが強調されるエッジ効果が生じることが画像の階調性を大きく損なう。実際の輪郭の近傍にエッジ効果による擬似輪郭を形成するなど、カラー複写における色再現性を含めた、複写再現性を貶めるものとなる。従来の白黒コピーで使用される画像面積は10%以下であり、画像として手紙、文献、報告書など、ほとんどライン画像部分であるのに対して、カラー複写の場合、画像面積が最低でも20%以上であり、画像も写真、カタログ、地図、絵画など階調性を有するベタ画像がかなりの頻度または領域を締めている。

【0016】このような画像面積が大きい原稿を用いて連続複写を行うと、通常、初期は高画像濃度の複写物が得られるが、しだいに二成分現像剤へのトナー補給が間に合わなくなり、濃度低下が生じたり、帯電不十分の状態で、補給トナーとキャリアとの混合がなされ、カブリの原因となったり、現像スリーブ上で部分的なトナー濃度（トナーとキャリアの混合比を示す。）の増減が生じ画像のカスレや画像濃度の一様性が得られなくなる傾向がある。この傾向は、トナーを小径化した場合一層顕著である。

【0017】これは、現像剤中のトナー内包量（すなわち、トナー濃度）が低すぎること、または補給トナーと二成分現像剤中のキャリア間のすみやかな摩擦帯電の立ち上がりが悪く、非制御的な不十分な帯電量のトナーが現像に関与することなどにより、これらの現像不足やカ

ブリが発生すると思われる。カラー現像剤としては大画像面積の原稿の連続的な複写で良画質の画像を常に出力できる能力は必須である。従来画像面積が大きくトナー消費量が非常に多い原稿に対処するため、現像剤自身の改良よりも現像装置の改良により多くは対応していた。すなわち、現像スリーブの静電潜像への接触機会を高めるために、現像スリーブの周速を早めたり、又は現像スリーブの大きさを大口径のものにすることなどが行われている。

【0018】これらの対策は現像能力はアップするものの、現像装置からのトナー飛散による機内への汚染や、現像装置駆動への過負荷により装置寿命が著しく制限を受けることなどが生ずる。さらには、現像剤の現像能力不足を補うために多量の現像剤を現像装置内に投入することで対応する場合もあるが、これらも、複写機の重量の増加、装置の大型化によるコストアップ、上述と同様に現像装置駆動への過負荷などを招く結果となり、あまり好ましいものではない。

【0019】そこで、長期にわたり、高画質を維持する目的でトナー、キャリア双方からの改良検討が報告されている。

【0020】すなわち、これまでに、画質をよくするという目的のために、いくつかの現像剤が提案されている。例えば特開昭51-3244号公報では、粒度分布を規制して、画質の向上を意図した非磁性トナーが提案されている。該トナーにおいて、8~12 μ mの粒径を有するトナーが主体であり、比較的粗く、この粒径では本発明者らの検討によると、潜像への均密なる“のり”は困難であり、かつ、5 μ m以下が30個数%以下であり、20 μ m以上が5個数%以下であるという特性から、粒径分布はブロードであるという点も均一性を低下させる傾向がある。このような粗めのトナー粒子であり、且つブロードな粒度分布を有するトナーを用いて、鮮明な画像を形成するためには、トナー粒子を厚く重ねることでトナー粒子間の間隔を埋めて見かけの画像濃度を上げる必要があり、所定の画像濃度を出すために必要なトナー消費量が増加するという問題点も有している。

【0021】特開昭54-72054号公報では、前者よりもシャープな分布を有する非磁性トナーが提案されているが、中間の粒子の寸法が8.5~11.0 μ mと粗く、高解像性のトナーとしては、いまだ改良すべき余地を残している。

【0022】特開昭58-129437号公報では、平均粒径が6~10 μ mであり、最多粒子が5~8 μ mである非磁性トナーが提案されているが、5 μ m以下の粒子が15個数%以下と少なく、鮮鋭さの欠けた画像が形成される傾向がある。

【0023】本発明者らの検討によれば、5 μ m以下のトナー粒子が、潜像の輪郭を明確に再現し、且つ潜像全

体へ緻密なトナーの“のり”の主要な機能をもつことが知見された。特に、感光体上の静電荷潜像においては電気力線の集中のため、輪郭たるエッジ部は内部より電界強度が高く、この部分に集まるトナー粒子の質により、画質の鮮鋭さが決まる。本発明者らの検討によれば5 μ m以下の粒子の量が画質の鮮鋭さの問題点の解決に有効であることが判明した。

【0024】そこで、本発明者らは、特開平2-222966号公報で、5 μ m以下のトナー粒子を15~40個数%を含有するトナーを提案したが、これによりかなりの画質向上は達成されたがさらに向上した画質も望まれている。

【0025】特開平2-877号公報では、5 μ m以下のトナー粒子が17~60個数%を含有するトナーが提案されているが、これにより確かに画質、画像濃度は安定したものの、写真原稿のように消費量の多いオリジナルを連続でプリントした場合、トナーとしての対策だけではトナーの粒度分布が変化してしまい、常に一定の画像を得るのが難しいことも判明した。

【0026】一方、キャリアの平均粒径や粒度分布を示唆したものとして、特開昭51-3238号公報、特開昭58-144839号公報、特開昭61-204646号公報がある。特開昭51-3238号公報は大まかな粒度分布を言及している。しかしながら、現像剤の現像性や現像装置内での搬送性に密接に関係している磁気特性については具体的に開示していない。さらに実施例中のキャリアは全て250メッシュ以上が約80重量%以上もあり、平均粒径も60 μ m以上である。

【0027】特開昭58-144839号公報は、単に平均粒径のみを開示するものであって、感光体へのキャリア付着に影響を及ぼす微粉量や画像の鮮鋭性に影響を与える粗粉量まで言及しカラー複写の特性を考慮して詳細にその分布まで記載してはいない。さらに、特開昭61-204646号公報は複写装置と適当な現像剤の組合せを発明の骨子としており、キャリアの粒度分布や磁気特性については具体的に述べられていない。さらには、該現像剤がなぜその複写装置に有効なのかさえも開示されていない。

【0028】特開昭49-70630号公報は、キャリアの磁気力に記載しているが、これらはキャリア素材としては、フェライトよりも比重の大きい鉄粉についてのものであり、飽和磁気も高いものである。これら鉄粉キャリアは従来多く使用されてきたが、比重が大きいため複写装置の重量化や駆動トルクの過負荷を生じやすく、環境依存性も大きい。

【0029】特開昭58-23032号公報に記載されているフェライトキャリアは、多孔性の空孔の多い材料についてのものであり、このようなキャリアはエッジ効果が発生しやすく耐久性に乏しいものであり、カラー用キャリアとしては不適當であることが判明している。

【0030】今まで、少量の現像剤で、画像面積の大きい画像を連続複写することが可能であり、耐久後もエッジ効果が生じないカラー複写特有の特性を満足しうる現像剤が待望されている。現像剤及びキャリアに関して検討が行われているが、それらのほとんどは白黒複写を考慮して提案されたものであり、フルカラー複写用にも適用できるものとして提案されたものは極めてわずかである。また、ほとんどベタ画像に近い20%以上の画像面積をもつ画像を複写しつづける能力やエッジ効果の軽減、一枚の複写物中での画像濃度の一様性を保持しうる能力を有するキャリアが待望されている。

【0031】そこで本発明者らは、特開平2-281280号公報で、微粉の存在量および粗粉の存在量をコントロールした粒度分布の狭いキャリアを提案して、現像特性の向上したキャリアを達成した。

【0032】しかしながら先に述べたように、複写機の高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細くなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。

【0033】このように、トナー粒径を細かくしたことにより画像濃度薄や耐久劣化防止、あるいは、現像効率向上を目的としてキャリアの単なる小径化が試みられている。しかしながら、このようなキャリアにおいては、トナーの環境、あるいは耐久による帯電電量変化に対処できるだけの十分な品質が得られておらず、高画像濃度、高画質、良好なカブリおよびキャリア付着防止のすべてを達成することは難しいのが実情である。

【0034】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した電子写真用キャリア、二成分現像剤及び画像形成方法を提供することにある。

【0035】すなわち本発明の目的は大画像面積のカラー原稿の連続複写を行っても画像濃度の低下、およびカスレの生じない電子写真用キャリア、二成分現像剤及び画像形成法を提供することにある。

【0036】本発明の目的はカブリのない鮮明な画像特性を有し、かつ耐久安定性にすぐれた電子写真用キャリア、二成分現像剤及び画像形成方法を提供することにある。

【0037】本発明の目的は、トナーとキャリア間の摩擦帯電のすみやかな立上りの得られる電子写真用キャリア、二成分現像剤及び画像形成方法を提供することにある。

【0038】本発明の目的は、摩擦帯電の環境依存性の少ない電子写真用キャリア、二成分現像剤及び画像形成方法を提供することにある。

【0039】本発明の目的は、現像器内での搬送性の良

好な電子写真用キャリア、二成分現像剤及び画像形成方法を提供することにある。

【0040】さらに、本発明の目的は、温湿度等の環境に左右されにくく、つねに安定した現像特性を有する画像形成方法を提供することにある。

【0041】本発明の目的は、高画像濃度でハイライト再現、細線再現に優れた高品質のカラー画像を得ることができる画像形成方法を提供することにある。

【0042】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、以下の構成により上記目的を達成する。

【0043】本発明は、キャリア粒子を有する電子写真用キャリアにおいて、該キャリアは、50%平均粒径(D_{50})15~45 μm を有し、該キャリアは、22 μm より小さいキャリア粒子を1~20%含有しており、16 μm より小さいキャリア粒子を3%以下含有しており、62 μm 以上のキャリア粒子を2~15%含有しており、かつ88 μm 以上のキャリア粒子を2%以下含有しており、該キャリアは、空気透過法によって測定される該キャリアの比表面積 S_1 と、下記式

【0044】

【外4】

$$S_2 = \frac{6}{\rho \cdot D_{50}} \times 10^4 \quad \rho : \text{キャリアの比重}$$

によって算出される該キャリアの比表面積 S_2 とが下記条件

$$1. \quad 2 \leq S_1 / S_2 \leq 2.0$$

を満たすことを特徴とする電子写真用キャリアに関する。

【0045】本発明は、トナー及びキャリアを有する二成分系キャリアにおいて、該キャリアは、キャリア粒子を有しており、該キャリアは、50%平均粒径(D_{50})15~45 μm を有し、該キャリアは、22 μm より小さいキャリア粒子を1~20%含有しており、16 μm より小さいキャリア粒子を3%以下含有しており、62 μm 以上のキャリア粒子を2~15%含有しており、かつ88 μm 以上のキャリア粒子を2%以下含有しており、該キャリアは、空気透過法によって測定される該キャリアの比表面積 S_1 と、下記式

【0046】

【外5】

$$S_2 = \frac{6}{\rho \cdot D_{50}} \times 10^4 \quad \rho : \text{キャリアの比重}$$

によって算出される該キャリアの比表面積 S_2 とが下記条件

$$1. \quad 2 \leq S_1 / S_2 \leq 2.0$$

を満たすことを特徴とする二成分系現像剤に関する。

【0047】本発明は、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体との現像領域で、該潜像保持体に保持されている潜像を該現像剤担持体に担持されたトナー及びキャ

リアを有する二成分系現像剤のトナーで現像する画像形成方法において、該キャリアはキャリア粒子を有しており、該キャリアは、50%平均粒径 (D_{50}) 15~45 μm を有し、該キャリアは、22 μm より小さいキャリア粒子を1~20%含有しており、16 μm より小さいキャリア粒子を3%以下含有しており、62 μm 以上のキャリア粒子を2~15%含有しており、かつ88 μm 以上のキャリア粒子を2%以下含有しており、該キャリアは、空気透過法によって測定される該キャリアの比表面積 S_1 と、下記式

【0048】

【外6】

$$S_2 = \frac{6}{\rho \cdot D_{50}} \times 10^4 \quad \rho : \text{キャリアの比重}$$

によって算出される該キャリアの比表面積 S_2 とが下記条件

$$1. \quad 2 \leq S_1 / S_2 \leq 2.0$$

を満たすことを特徴とする画像形成方法に関する。

【0049】本発明は、潜像保持体と、それと対向する現像剤担持体との現像領域で潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧と該第1電圧と該第2電圧の間の第3電圧を現像剤担持体に印加し、潜像保持体と現像剤担持体との間に現像電界を形成することにより、該潜像保持体に保持されている潜像を該現像剤担持体に担持されている現像剤のトナーで現像する画像形成方法において、該トナーは、少なくとも着色剤含有樹脂粒子と外添剤を含有し、該トナーの重量平均粒径が3~7 μm であり、該トナーは、5.04 μm 以下の粒径を有するトナーを40個数%より多く含有し、4 μm 以下の粒径を有するトナーを10~70個数%含有し、8 μm 以上の粒径を有するトナーを2~20体積%含有し、10.08 μm 以上の粒径を有するトナーを6体積%以下含有していることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0050】以下、本発明を詳細に説明する。

$$(\text{式I}) \quad S_2 = \frac{6}{\rho \cdot D_{50}} \times 10^4$$

によって算出される非表面積 S_2 との比 (S_1 / S_2)

が1.2~2.0、好ましくは1.3~1.8、より好ましくは1.4~1.7であることも一つの特徴である。

【0059】 S_1 / S_2 が1.2より小さいと、キャリアの表面が平滑になってしまうことで、トナーの搬送能力が低下し、結果としてトナー飛散やカブリ、画像ムラなどが発生してしまう。 S_1 / S_2 が2.0より大きいと、キャリア表面の凹凸が大きくなり過ぎ、キャリア表面をレジン等で処理する際に不均一になりやすく、結果として帯電の均一性が得られなくなり、カブリ、トナー飛散が生じるとともに、キャリア付着も発生しやすくな

【0051】本発明者らは、特定の粒度分布および表面性を有するキャリアを使用したときに、高画像濃度、ハイライト再現、細線再現等に優れた高画質化が達成できることを見出した。

【0052】本発明の電子写真用キャリアは、平均粒径は小さく微粉および粗粉の存在量をコントロールした粒径のそろった均一の小粒径キャリアであり、かつその表面にある程度凹凸を持たせキャリアである。そのためトナーの搬送性も良好でトナーとの摩擦帯電性の立上りも好ましく改良されている。

【0053】本発明の電子写真用キャリアについてさらに詳しく説明する。

【0054】本発明のキャリアは、50%平均粒径が15~45 μm であり、22 μm より小さいキャリア粒子を1~20%、好ましくは2~15%、より好ましくは4~12%含有しており、16 μm より小さいキャリア粒子を3~0%以下、好ましくは2~0%以下、より好ましくは1~0%以下含有している。

【0055】微粉の含有量が上記値を超えると、キャリア付着やトナーとの円滑な帯電を妨げ、さらに22 μm より小さいキャリア粒子が1%未満であると、磁気ブラシが疎い状態となってしまう、トナーの帯電の立上りも悪くなり、トナー飛散やカブリの原因となる。

【0056】62 μm 以上のキャリアの粗粉量は画像の鮮鋭性と密接に相関するため、キャリアは2~15%含有することが必要である。含有量が15%を超えるとキャリアのトナー搬送能力が低下し、トナーの非画像部への飛散りが増加し、画像の解像力の低下やハイライト再現性が低下し、2%未満であると現像剤の流動性が悪くなり、現像器内での現像剤の片寄りなどが生じ、安定な画像が得られにくくなる。

【0057】さらに、本発明のキャリアにおいては、空気透過法によって算出される比表面積 S_1 と下記式I

【0058】

【外7】

ρ : キャリアの比重

る。

【0060】さらに、本発明の電子写真用キャリアは、3000エルステッドの印加磁場に対する飽和磁化が35~90 emu/g であり、かつ残留磁化が10~0 emu/g であり、保磁力が40~0エルステッドであることが好ましい。

【0061】キャリアの飽和磁化が90 emu/g (3000エルステッドの印加磁場に対し) を超える場合であると、現像時に感光体上の静電潜像に対向した現像スリーブ上のキャリアとトナーにより構成されるブラシ状の穂立ちが固く締まった状態となり、階調性や中間調の再現が悪くなり、35 emu/g 未満であると、トナー

及びキャリアを現像スリーブ上に良好に保持することが困難になり、キャリア付着やトナー飛散が悪化するという問題点が発生しやすくなる。さらにキャリアの残留磁化及び保磁力が高すぎると現像器内の現像剤の良好な搬送性が妨げられ、画像欠陥としてカスレやベタ画像中での濃度不均一等が発生しやすくなり、現像能力を低下せしめるものとなる。それゆえ、一般の白黒複写と異なりカラー複写における現像性を維持するためには、その残留磁化や $10 \sim 0 \text{ emu/g}$ 、好ましくは $5 \sim 0 \text{ emu/g}$ 、より好ましくは実質上 0 であり、保磁力が $40 \sim 0$ エルステッド (3000 エルステッド、印加磁場に対し)、好ましくは $30 \sim 0$ エルステッド、より好ましくは $10 \sim 0$ エルステッドであることが重要である。

【0062】本発明の電子写真用キャリアは、トナーと混合して二成分系現像剤として用いることから、キャリア表面を被覆樹脂により被覆することが、キャリアの長寿命化、トナーへの帯電付与能安定化の点で好ましい。

【0063】このキャリア表面を被覆する被覆樹脂としては、電気絶縁性樹脂の中から、トナー材料、キャリア芯材材料との関係により適宜選択される。本発明においては、キャリア表面の被覆樹脂としてキャリア芯材表面との接着性を向上するために、少なくともアクリル酸 (又はそのエステル) 単量体およびメタクリル酸 (又はそのエステル) 単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を含有することが必要である。特にトナー材料として、負帯電能の高いポリエステル樹脂粒子を用いた場合、帯電を安定する目的でさらにスチレン系単量体との共重合体とすることが好ましく、スチレン系単量体の共重合体重量比を $5 \sim 70$ 重量%とすることが好ましい。

【0064】上記キャリアの表面を樹脂で被覆する方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等がいずれも適用できる。

【0065】本発明に使用できるキャリア芯材の被覆樹脂用モノマーとしては、スチレン系モノマーとしては、例えばスチレンモノマー、クロロスチレンモノマー、 α -メチルスチレンモノマー、スチレン-クロロスチレンモノマーなどがあり、アクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステルモノマー (アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、アクリル酸ブチルモノマー、アクリル酸オクチルモノマー、アクリル酸フェニルモノマー、アクリル酸 2 エチルヘキシルモノマー) などがあり、メタクリル酸エステルモノマー (メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸エチルモノマー、メタクリル酸ブチルモノマー、メタクリル酸フェニルモノマー) などがある。

【0066】本発明に使用されるキャリア芯材 (磁性粒子) としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物及びフェライトなど

が使用できる。好ましくは、亜鉛、銅、ニッケル、コバルトの金属から選ばれたフェライトが磁気特性の点で好ましく使用できる。その製造方法として特別な制約はない。

【0067】本発明の前述の如き特定な粒度分布のコントロール方法は、先述したような粒度分布を満足させる手段であれば何ら構わないが、好ましくは粗粉側はメッシュによるコントロール、微粉側は気流分級によるコントロール手段が好ましい。

【0068】本発明の二成分系現像剤は、トナーと上記の特定の粒度分布を有するキャリアを混合して得られたものである。

【0069】トナーは、結着樹脂と着色剤を含有する着色剤含有樹脂粒子 (トナー粒子) 及び外添剤を含有するものである。

【0070】本発明で用いるトナーは、トナーの重量平均粒径が、好ましくは、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ であり、該トナーは、 $5.04 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナーを好ましくは、40 個数%より多く、より好ましくは、40 個数%より多く 90 個数%以下、さらに好ましくは、40 個数%より多く 80 個数%以下含有し、 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナーを好ましくは、 $10 \sim 70$ 個数%、より好ましくは $15 \sim 60$ 個数%含有し、 $8 \mu\text{m}$ 以上の粒径を有するトナーを好ましくは、 $2 \sim 20$ 体積%、より好ましくは、 $3.0 \sim 18.0$ 体積%含有し、 $10.08 \mu\text{m}$ 以上の粒径を有するトナーを $6 \sim 0$ 体積%、好ましくは、 $4 \sim 0$ 体積%含有していることが好ましい。

【0071】すなわち、本発明の上述のキャリアは従来のキャリアよりも小粒径になったため、キャリア自身の流動性は低下するが、上記の特定の粒度分布を有するトナーと組合せることによって、帯電が均一かつ現像剤としての流動性が向上し、緻密な磁気ブラシが形成され画質が向上すると同時に、潜像保持体への磁気ブラシの接触の衝撃も和らぎキャリア付着も良化する。

【0072】 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子の含有量が 10 個数%未満であると、高画質に有効な非磁性トナー粒子が少なく、特に、コピー又はプリントアウトを続けることによってトナーが使われるに従い、有効な非磁性トナー粒子成分が減少して、非磁性トナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだいに低下する恐れがある。特に本発明のキャリアと組合せたときその傾向は顕著である。 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子の含有量が 70 個数%を超えると、トナー粒子相互の凝集状態が生じ易く、本来の粒径以上のトナー塊となり易いため、荒れた画質となったり、解像性を低下させたり、又は潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中抜け気味の画像となり易い。

【0073】 $8 \mu\text{m}$ 以上の粒径のトナーが 20.0 体積%より多いと画質が悪化するとともに、必要以上の現像、すなわちトナーの乗り過ぎが起こり、トナー消費量

の増大を招く。8 μm 以上の粒径のトナーが2.0体積%未満であると、トナー処方を工夫しても流動性の低下により、画像性が低下する恐れがある。

【0074】さらに本発明の効果をより一層向上させるために、トナーの帯電性、流動性を向上させる目的で、5.04 μm 以下の粒径の粒子が40個数%より多く90個数%以下、好ましくは、40個数%より多く80個数%以下、また10.08 μm 以上の粒径の粒子が、0~6体積%、好ましくは0~4体積%とすることが好ましい。

【0075】以上のことから、上記条件の現像剤を使用することによってハイライト潜像におけるドットの再現性が向上し、ガサツキが良化する。さらに、現像領域における磁気ブラシが緻密になることで接触状態によるムラのない均一なハーフトーン、ベタ画像が達成できる。

【0076】本発明の前述の特定の粒度分布を有するキャリアと混合して二成分系現像剤に用いられる外添剤としては、シリカや酸化チタンの如き一般的に流動性向上剤として用いられる微粒子を用いることができるが、上記キャリアとの組合せにおいては、酸化チタン微粒子を用いることが好ましく、特に好ましくは水系中でカップリング剤を加水分解しながら表面処理を行ったアナターゼ型酸化チタン微粒子が、帯電の安定化、流動性の付与の点等で極めて有効である。

【0077】その理由としては、シリカ微粒子がそれ自身強いネガ帯電性であるのに対して、酸化チタン微粒子はほぼ中性の帯電性であることに起因する。従来より疎水性酸化チタンを添加することが提案されているが、酸化チタン微粒子は本来表面活性がシリカに比べて小さく、疎水化は必ずしも十分に行われていなかった。処理剤を多量に使用したり、高粘性の処理剤等を使用した場合、疎水化度は確かに上がるものの、粒子同士の合一等が生じ、流動性付与能が低下するなど、帯電の安定化と流動性付与の両立は必ずしも達成されていなかった。

【0078】一方、疎水性シリカ、その流動性付与能は確かにすぐれているものの、多量に含有させると、逆にその強帯電性故、静電凝集を起こし、流動性付与能は低下してしまう。その点、酸化チタンは量を増やす程トナーの流動性は向上する。

【0079】アナターゼ型酸化チタンを使用することは、例えば特開昭60-112052号公報に提案されているが、アナターゼ型酸化チタンは体積固有抵抗が $10^7 \Omega\text{cm}$ 程度と小さく、そのまま使用したのでは特に高湿下での帯電のリークが早く、必ずしも帯電の安定化の点で満足のものではなく改良の必要があった。

【0080】さらに、疎水化酸化チタンをトナーに含有する例として、特開昭59-52255号公報にアルキルトリアルコキシシランで処理した酸化チタンを含有するトナーが提案されているが、酸化チタンの添加により、確かに電子写真諸特性は向上しているものの、酸化

チタンの表面活性は元来小さく処理の段階で合一粒子が生じたり、疎水化が不均一であったりで、必ずしもフルカラートナーに適用した場合満足のいくものではなかった。

【0081】本発明者らは、トナーの帯電性の安定性について鋭意検討した結果、特定のカップリング剤を水系中で加水分解しながら処理した平均粒径0.01~0.2 μm 、疎水化度20~98%で400nmにおける光透過率が40%以上であるアナターゼ型酸化チタンが、均質な疎水化処理が行え、粒子同士の合一もないことを見出し、その酸化チタンを含有したトナーが帯電の安定化、流動性付与の点で極めて有効であることを見出した。

【0082】すなわち、水系中でアナターゼ型酸化チタン微粒子を機械的に一次粒径となるよう分散しながらカップリング剤を加水分解しながら表面処理することで、気相中で処理するものよりも粒子同士の合一が生じにくく、また処理による粒子間の帯電反発作用が働き、アナターゼ型酸化チタン微粒子はほぼ一次粒子の状態で表面処理されるものである。

【0083】また、カップリング剤を水系中で加水分解しながら酸化チタン表面を処理する際に、酸化チタン微粒子を一次粒子に分散させるための機械的な力を加えるため、クロロシラン類や、シラザン類のようにガスを発生するようなカップリング剤を使用する必要もなく、さらに、これまで気相中では粒子同士が合一して使用できなかった高粘性のカップリング剤も使用できるようになり、疎水化の効果は絶大である。

【0084】前記カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤でも何でも良い。特に好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、下記一般式

R. Si Y.

R: アルコオキシ基

m: 1~3の整数

Y: アルキル基

ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基を含む炭化水素基

n: 1~3の整数

で表されるものであり、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0085】

より好ましくは、 $C_{a+1}H_{2a+1}-Si(OC_{b+1}H_{2b+1})_3$ 、 $a=4\sim12$ 、 $b=1\sim3$ である。

【0086】ここで、一般式における a が4より小さいと、処理は容易となるが疎水性が十分に達成できない。また a が12より大きいと疎水性は十分になるが、酸化チタン粒子同士の合が多くなり、流動性付与能が低下してしまう。

【0087】 b は3より大きいと反応性が低下して疎水化が十分に行われなくなってしまう。したがって上記一般式における a は4~12、好ましくは4~8、 b は1~3、好ましくは1~2が良い。

【0088】その処理量は酸化チタン100重量部に対して1~50重量%、好ましくは3~40重量%とし、疎水化度を20~98%、より好ましくは30~90%、より好ましくは40~80%にすれば良い。

【0089】すなわち、疎水化度は20%より小さいと、高温下での長期放置による帯電量低下が大きく、ハード側での帯電促進の機構が必要となり、装置の複雑化となり、また疎水化度が98%を超えると、体積固有抵抗の小さいアナターゼ型酸化チタンを使用しても、酸化チタン自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として低温下でトナーがチャージアップしてしまう。

【0090】またその粒径は流動性付与の点から0.01~0.2 μm が良い。粒径が0.2 μm より大きいと、流動性不良によるトナー帯電が不均一となり、結果としてトナー飛散、カブリが生じてしまう。また0.01 μm より小さいと、トナー表面に埋め込まれやすくなり、トナー劣化が早く生じてしまい、耐久性が逆に低下してしまう。この傾向は、本発明に用いられるシャープメルト性のカラートナーにおいてより顕著である。

【0091】前記酸化チタンの処理方法としては、水系中で酸化チタンを機械的に一次粒子径となるように分散しながら、カップリング剤を加水分解させて処理する方法が効果的であり、溶剤を使用しない点でも好ましい。

【0092】さらに、上述のようにして処理された酸化チタンの400nmの光波長における光透過率が、40%以上であることが好ましい。

【0093】すなわち、本発明に使用される酸化チタンは、一次粒子径は0.2~0.01 μm と非常に小さいものであることが好ましいが、実際トナー中に含有させた場合、必ずしも一次粒子には分散しているわけではなく、二次粒子で存在している場合もありうる。したがって、いくら一次粒子径が小さくても、二次粒子として挙動する実効径が大きくては、前述の効果は低減する。

【0094】しかるに、可視領域の下限波長である400nmにおける光透過率が高いものほど二次粒子径が小

さく、流動性付与能、OHPの投影像の鮮明さ等、良好な結果が期待できるものである。

【0095】400nmを選択した理由は紫外と可視の境界領域であり、光波長の1/2以下の粒径のものは透過するといわれていることから、それ以上の波長の透過率は当然大きくなり、あまり意味のないものである。

【0096】さらに、本発明者らは、X線回折により酸化チタンの結晶型が、格子常数(a)が3.78Å、格子常数(b)が9.49Åであるアナターゼ型であることを確認している。

【0097】一方で、疎水性の微粒子酸化チタンを得る方法として、揮発性のチタンアルコキシド等を低温酸化し球状化した後、表面処理を施し、アモルファスの球状酸化チタンを得る方法も知られているが、出発物質が高価である点および製造装置が複雑であるためコスト高である。

【0098】以上説明してきた酸化チタンは、先述したような粒径分布を有する本発明に係る着色剤含有樹脂粒子(トナー粒子)と組合せた場合、好適に作用する。すなわちトナー粒子を小粒径化すると重量あたりの表面積が増大し、摺擦による過剰帯電を生じやすくなる。これに対して帯電を制御し、流動性を付与できる酸化チタン微粒子の効果は大きい。本発明に好適な酸化チタンの含有量は0.5~5重量%、好ましくは0.7~3重量%、より好ましくは1.0~2.5重量%である。

【0099】本発明の着色剤含有樹脂粒子に使用する結着物質としては、電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。

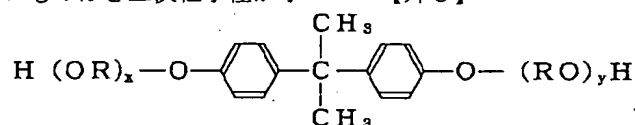
【0100】例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。いずれの樹脂もその製造方法は特に制約されるものではない。

【0101】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合本発明の効果は絶大である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性にすぐれ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強く帯電が過大になりやすいが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

【0102】特に、次式

【0103】

【外8】



(式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより好ましい。

【0104】特に、トラペンでの光透過性の点で、90℃における見掛粘度が $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ ポイズ、好ましくは $7.5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ ポイズ、より好ましくは $10^5 \sim 10^6$ ポイズであり、100℃における見掛粘度は $10^4 \sim 5 \times 10^6$ ポイズ、好ましくは $10^4 \sim 3 \times 10^5$ ポイズ、より好ましくは $10^4 \sim 2 \times 10^5$ ポイズであることにより、光透過性良好なカラーOHPが得られ、フルカラートナーとしても定着性、混色性及び耐高温オフセット性に良好な結果が得られる。90℃における見掛粘度 P_1 と100℃における見掛粘度 P_2 との差の絶対値が $2 \times 10^5 < |P_1 - P_2| < 4 \times 10^6$ の範囲にあるのが特に好ましい。

【0105】本発明に使用される着色剤としては、公知の染顔料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエローを使用することができる。

【0106】さらに具体的には、以下の染顔料が挙げられる。

【0107】マゼンタ用着色顔料としてはC. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、1

0、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209; C. I. ピグメントバイオレット19; C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35などが挙げられる。

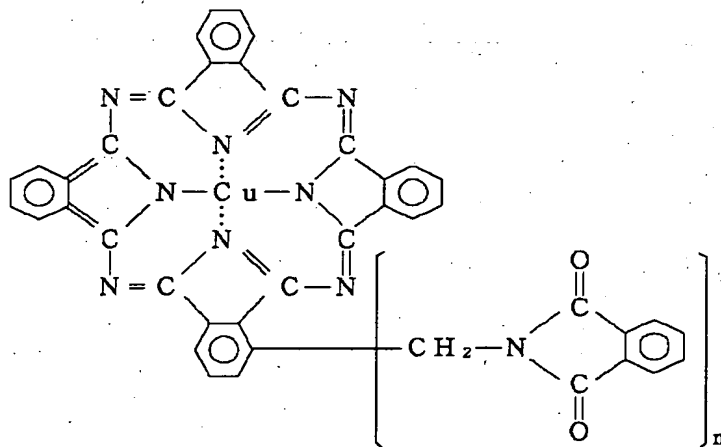
10 【0108】顔料単独使用でもかまわないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

【0109】マゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121; C. I. ディスパーズレッド9; C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21、27; C. I. ディスパーズバイオレット1などの油溶染料、C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40; C. I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28などの塩基性染料が挙げられる。

【0110】シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、17; C. I. バットブルー6; C. I. アッシュブルー45又は(1)式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料などである。

【0111】

【外9】



(1)

$n = 1 \sim 5$

【0112】イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、6

5、73、83; C. I. バットイエロー1、3、20などが挙げられる。

【0113】着色剤の使用量は結着樹脂100重量部に

対して、0.1~60重量部、好ましくは0.5~50重量部である。さらに、特にOHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するよう考慮した場合には、結着樹脂100重量部に対して12重量部以下が好ましく、より好ましくは0.5~9重量部であることが良い。

【0114】本発明に係るトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が好ましい。その際の負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体又は亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部添加するのが良い。

【0115】正帯電性のトナーをつくる場合には、正帯電性を示す荷電制御剤として、ニグロシンやトリフェニルメタン系化合物、ローダミン系染料、ポリビニルピリジンなどを用いてもかまわない。また、カラートナーをつくる場合に於いては、正帯電性を示すメタクリル酸ジメチルアミノメチルなどの含アミノカルボン酸エステル類をモノマーとして0.1~40mol%、好ましくは1~30mol%含有させた結着樹脂を用いるか、あるいは、トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の正荷電制御剤を用いることが望ましい。

【0116】本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）が挙げられる。

【0117】本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、或いは結着樹脂溶液中に着色剤等の材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、又は、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合トナー製造法等、それぞれの方法が応用できる。

【0118】さらに、本発明の二成分系現像剤においては、前述の特定の粒度分布を有するキャリアの内でも特に前述の空気透過法によるキャリアの比表面積 S_1 が下記範囲

$$350 \leq S_1 \leq 600 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

であり、かつ $22 \mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子を1~20%含有し、 $22 \mu\text{m}$ ~ $62 \mu\text{m}$ のキャリア粒子を75%以上含有し、かつ $62 \mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を2~15%含有するキャリアと、以下の特定の比表面積及び粒度分布を有するトナーとを組合わせた場合に、キャリアの比表面積とトナーの比表面積とが好ましい関係にあ

るため、トナーが均一に帯電されることから、高画像濃度、ハイライト再現、細線再現性に優れ、かつトナー飛散及びカブリの制御の点に優れている。

【0119】すなわち、上記の特定のキャリアと組合わせるトナーとしては、コールターカウンターで体積平均分布データより算出されるトナーの重量平均粒径から直接計算したトナーの比表面積を S_1 、コールターカウンターの個数平均分布から算出したトナーの比表面積を S_2 とした時、トナーは、下記条件

$$1. 0 \leq S_2 \leq 1.8 \text{ (m}^2 / \text{g)},$$

$$1. 20 \leq S_2 / S_1 \leq 1.70$$

を満たし、かつ $4.0 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナーを10~70個数%含有するものが好ましい。

【0120】すなわち上記の比表面積 S_2 と比表面積比 S_2 / S_1 との条件を満足するトナーは、感光体上に形成された潜像を忠実に再現することが可能であり、網点及びデジタルのような微小なドット潜像の再現にも優れ、その結果、ハイライト再現性及び解像性に優れた画像を与える。

【0121】さらに S_2 / S_1 によって表現されるところの粒度分布の広がりこそが、耐久での画像劣化やトナー飛散、カブリにも影響大であり、これを適正化することによって長期に渡って高画質を維持することが可能であることを見出したものである。

【0122】本発明のトナーにおいては、このような効果が得られる理由は必ずしも明確でないが、以下のように推定される。

【0123】まず本発明のトナーにおける1つの特徴は、コールターカウンターにより算出されるトナーの個数平均分布から計算されるところのトナーの比表面積 S_2 が

$$1. 0 \leq S_2 \leq 1.8 \text{ (m}^2 / \text{g)}$$

の範囲内にあることにある。

【0124】従来まで高画質化を達成すべく本発明者らは、トナーの平均粒径を細かめにシフトさせてきたが、キャリアとトナーとの摩擦帯電1つを例に取り上げてみてもキャリア表面との接触チャンスが、トナーの帯電の立ち上がりにも、また、安定した帯電性を得るにも重要であり、真に画質を維持、コントロールするためには、トナーの比表面積こそが重要な因子であるととらえ、鋭意検討したところ、上記範囲内に S_2 がある時、良好な結果が得られることを見出したものである。

【0125】すなわち S_2 が $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも小さい時は、基本的に高画質化に寄与し得る微粒子トナーが少ないことを意味し、確かに高い画像濃度が得られ易い、さらには、トナーの流動性に優れる等のメリットもあるものの、ドラム上、微細な潜像上には忠実に付着しづらく、ハイライト再現性に乏しく、さらに十分な解像性も得られなくなってしまう。また、必要以上の現像、すなわちトナーの乗りすぎが起こり、トナー消費量の増

大を招きやすい傾向にもある。

【0126】逆にトナーの比表面積 S_b が $1.8\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい時は、トナーの単位重量あたりの帯電量が極端に高くなることを意味し、濃度薄、特に低温低湿下での画像濃度薄が顕著となる。これでは、グラフィック画像などの画像面積比率の高い用途には不向きである。さらにキャリアとの接触帯電がスムーズに行われず、十分に帯電し得ないトナーが増大し、非画像部への飛び散り、すなわち、カブリが目立つようになる。これに対処すべくキャリアの比表面積を稼ぐべくキャリアの大幅な小

10 粒径化が考えられるが、 S_b が $1.8\text{ m}^2/\text{g}$ より大きくては、トナーの自己凝集も起こり易く、キャリアとの均一混合が短時間では達成されず、トナーの連続補給耐久においては、どうしてもカブリトナーが生じてしまう傾向にある。

【0127】よって本発明においては、トナーの比表面積 S_b は $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $1.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.7\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

【0128】本発明のトナーの2つめの特徴は、コールターカウンターの体積平均分布データより算出される重量平均粒径（通常 D_1 と表示）から直接計算されるところのトナーの比表面積を S_a とした時の S_b/S_a なるものが、トナーの粒度分布の広がりを示し、これが耐久での画像劣化やトナー飛散、カブリにも影響大であり、これを適正化することこそが、長期に渡って高画質を維持するためのキーとなる技術であることを見出したことにある。

【0129】本発明者らは、粒度分布の状態と現像特性を検討する過程で、上記の S_b/S_a が $1.20 \leq S_b/S_a \leq 1.70$ である時目的を達成するに最も適した粒度分布の存在状態があることを知見した。

【0130】すなわち S_b/S_a が 1.20 よりも小さい時は、一般的な風力分級によって粒度分布を調整した場合、極端に微粉がカットされた系がこれにあてはまり、確かにトナー流動性に優れ、高い画像濃度が得られ易い。さらには耐久による粒度変動が少なく、長期の耐久において有利というメリットはあるものの、先に述べた様なハイライト部再現に必須の成分である微粉が少ないためにどうしても階調性に劣り本発明の目的を満足することができない。加えて、トナーのコストアップがどうしても避けられず、コストメリットの高いトナーにはなり得ない。

【0131】逆に S_b/S_a が 1.70 よりも大きい時は粒度分布がブロードになり、特に微粉側のトナーが多くある様な系がこれにあたる。このような粒度分布では、全体にカブリの多い画像になるし、微粉増量による流動性の低下は避けられず、結局ドラム上微小潜像に対して忠実にトナーを現像することができない。

【0132】よって本発明においては S_b/S_a が $1.20 \leq S_b/S_a \leq 1.70$ であることが好ましい。

2以上、1.7以下、より好ましくは1.2以上1.6以下が好ましく、トナーが上記粒度分布を満足する時、優れた流動性と階調性、そして長期耐久安定性が得られる。

【0133】また本発明のトナーは、これまで述べてきたことを基に $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子が全粒子数の10～70個数%、より好ましくは15～60個数%であることが好ましい。 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子が10個数%未満であると、高画質のためには必須な成分である微小のトナー粒子が少ないことを意味し、特に、コピー又はプリントアウトを続けることによってトナーが連続的に使われるに従い、有効なトナー粒子成分が減少して、本発明で示すところのトナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだいに低下する傾向を示す。

【0134】次に上記の二成分系現像剤に用いられる上記の特定の比表面積及び粒度分布を有するキャリアに関して説明する。

【0135】本発明に用いるキャリアの空気透過法による比表面積 S_1 は好ましくは $350 \leq S_1 \leq 600\text{ cm}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $380 \leq S_1 \leq 550$ であり、 $22\text{ }\mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子が全キャリアの1～20%、好ましくは2～15%、より好ましくは4～12%であることが良い。

【0136】微粉の存在量が増え、キャリアの比表面積 S_1 が $600\text{ cm}^2/\text{g}$ を超えるようであれば、上記の特定の比表面積のトナーと組み合わせてもキャリア付着が生じやすく、 $22\text{ }\mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子が20%を超える様な場合にも、キャリア付着が極端に発生しやすく、さらには現像器内での剤のスムーズな動きもなくなってしまう、トナーとキャリアとの円滑な帯電も行われにくくなってしまう。 $22\text{ }\mu\text{m}$ より小さいキャリア粒子が1%未満であると、スリーブ上の磁気ブラシが疎の状態となってしまうトナー飛散やカブリの原因となる。 $62\text{ }\mu\text{m}$ より大きいキャリアの粗粉量は、画像の鮮鋭性と密接に相関し全キャリアの2～15%、好ましくは4～13%であることが必要である。15%を超えるとキャリア自体のトナー搬送能力が低下し、トナーの非画像部への飛び散りが増加し、画像の解像力の低下やハイライト再現性が低下する。さらにキャリアの粗粉量の存在比率が増しキャリアの比表面積が $350\text{ cm}^2/\text{g}$ より小さくなると、特に本発明に用いる様な微粒子トナーと組み合わせた場合にキャリアのトナーの保持能力が低下してしまい、特に耐久時のトナー飛散が避けられなくなってしまう。これに対してトナー濃度を下げて対処しようとする濃度薄、画像のガサつきが顕著となり、本質的な解決にはなり得ない。よって本発明のごとき高解像性のトナーを用いるにあたっては、キャリアの比表面積 S_1 が $350 \leq S_1 \leq 600\text{ cm}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0137】一方 $62\mu\text{m}$ より大きいキャリアの粗粉量が1%未満であると現像剤の流動性が悪くなり、現像器内での現像剤の片寄りなどが生じ安定な画像が得られにくくなる。

【0138】さらに本発明のキャリアにおいては $22\mu\text{m}\sim 62\mu\text{m}$ のキャリア粒子が全キャリアの75%以上、より好ましくは78%以上であることが好ましい。この間のキャリア粒子が75%未満であるとキャリアの粒度分布はブロードになっていることを意味し、トナー補給時の帯電の立ち上がりにもラが生じてしまい、その結果トナーのトリボ分布はブロードになり、カブリ、飛散の要因となり得る。さらにキャリアの粒度分布がブロードになるとスリーブ上磁気ブラシの形状が均一なものとなりづらく高密度な現像ができにくくなってしまう。

【0139】本発明の画像形成装置は、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で、該潜像保持体に保持されている潜像を現像剤担持体に担持された二成分系現像剤のトナーで現像するものである。

【0140】この二成分系現像剤としては、前述の特定の粒度分布を有する本発明のキャリアとトナーを有するものである。

【0141】本発明の画像形成方法においては、現像領域で、潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と、現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧と、該第1電圧と該第2電圧の間の第3電圧を現像剤担持体に印加し、潜像保持体と現像剤担持体との間に現像電界を形成することにより、潜像保持体に保持されている潜像を現像剤担持体に担持されている現像剤のトナーで現像することが好ましい。

【0142】さらに、前述の潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧とを現像剤担持体に印加する合計時間 (T_1) よりも、該第1電圧と該第2電圧との間の第3電圧を現像剤担持体に印加する時間を長くすることが、潜像保持体上で、トナーを再配列させ潜像に忠実に再現する目的で特に好ましい。

【0143】具体的には、現像領域で潜像保持体と現像剤担持体との間に潜像保持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像保持体にトナーが向かう電界を少なくとも1回形成した後に、潜像保持体の画像部では、トナーが現像剤担持体から潜像保持体に向かい、潜像保持体の非画像部では、トナーが潜像保持体から現像剤担持体に向かう電界を所定時間形成することにより、潜像保持体に保持されている潜像を現像剤担持体に担持されている現像剤のトナーで現像するものであり、この潜像保持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像保持体にトナーが向かう電界を形成する合計時間 (T_1) より潜像保持体の画像部ではトナーが現像剤担持体から潜像保持体に向かい、潜像保持体の非画像部では、トナーが潜像保持体から現

像剤担持体に向かう電界を形成する時間の方が長くすることが好ましい。

【0144】本発明者らは、特定の粒度分布を有した本発明の電子写真用キャリアを使用して、交番電界を形成して現像する現像方法で定期的に交番をオフする現像電界を用いて現像を行った場合に、キャリア付着もなく高画像濃度、ハイライト再現、細線再現により優れた高画質化が達成できることを見出した。

【0145】本発明の電子写真用キャリアは、前述の如く特定の平均粒径及び粒径分布を有していることから、トナーとの摩擦帯電性の立ち上がりも好ましく改良されている。一方において、微粉の存在量が非常に多いため、現像時に潜像保持体上へのキャリア付着が心配される場所であるが、特定の現像電界と組み合わせることにより、キャリア付着は発生しない。この理由はいまだ明確ではないが、以下のように考えられる。

【0146】すなわち、従来の連続的に正弦波あるいは矩形波においては、高画質濃度を達成しようとして電界強度を強くすると、トナーとキャリアは一体となって潜像保持体と現像剤担持体の間を往復運動し、結果として潜像保持体にキャリアが強く摺擦し、キャリア付着が発生する。この傾向は微粉キャリアが多い程顕著である。

【0147】しかるに、本発明においては、前述の如き特定の現像電界を印加すると、1パルスではトナーあるいはキャリアが現像剤担持体と潜像保持体間を往復しきらない往復運動をするため、その後の潜像保持体の表面電位と現像バイアスの直流成分の電位差 V_{\dots} が $V_{\dots} < 0$ の場合には、直流成分がキャリアを現像剤担持体から飛翔させるように働くが、キャリアの磁気特性と、マグネットローラーの現像領域での磁束密度をコントロールすることによって、キャリア付着は防止でき、 $V_{\dots} > 0$ の場合には、磁界の力および直流成分がキャリアを現像剤担持体側に引きつけるように働き、キャリア付着は発生しない。

【0148】本発明における効果をより一層向上させるためには、キャリアの見掛け密度は $1.8 \sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ とすることが好ましい。見掛け密度が上記値より小さいと、キャリア付着が発生しやすくなり、また、上記値より大きいと現像剤の循環が悪くなり、トナー飛散等が発生しやすくなるだけでなく、画質劣化も早まってしまう。

【0149】本発明の画像形成方法に用いることができる現像装置を図6を用いて説明する。

【0150】本現像装置は、現像容器2の現像室45内に、矢印a方向に回転される静電潜像保持体1に対向して現像剤担持体としての非磁性現像スリーブ（現像剤担持体）21を備え、この現像スリーブ21内に磁界発生手段としての磁性ローラー22が不動に放置されており、磁性（マグネット）ローラー22は略頂部の位置から矢印bの回転方向に順に S_1 、 N_1 、 S_2 、 N_2 、 N

。に着磁されている。

【0151】現像室45内には、トナー40と磁性キャリア43とを混合した二成分現像剤41が収容されている。

【0152】この現像剤41は、現像室45の一端で上端開放の隔壁48の図示しない一方の開口を通して現像容器2の攪拌室42内に送られると、トナー室47から攪拌室42内に供給されたトナー40が補給され、攪拌室42内の第1現像剤攪拌・搬送手段50によって混合しながら、攪拌室42の他端に搬送される。攪拌室42の他端に搬送された現像剤41は、隔壁48の図示しない他方の開口を通して現像室45内に戻され、そこで現像室45内の第2現像剤攪拌・搬送手段51と、現像室45内上部で搬送手段51による搬送方向と逆方向に現像剤を搬送する第3現像剤攪拌・搬送手段により、攪拌・搬送されながら現像スリーブ21に供給される。

【0153】現像スリーブ21に供給された現像剤41は、上記の磁石ローラ22の磁力の作用により磁氣的に拘束され、現像スリーブ21上に担持され、現像スリーブ21の略頂部に設けた現像剤規制部材ブレード23での規制によって現像スリーブ21上で現像剤41の薄層に形成されながら、現像スリーブ21の矢印b方向への回転に伴い潜像保持体1と対向した現像部101へと搬送され、そこで潜像保持体1上の静電潜像の現像に供される。現像に消費されなかった残余の現像剤41は、現像スリーブ21の回転により現像容器2内に回収される。

【0154】現像容器2内では同極の N_2 、 N_2 間での反発磁界により現像スリーブ21上に磁氣的に拘束されている現像剤41の残余の現像剤41を剥取るようになっている。上記の磁極 N_2 により現像剤41が磁力線に沿って穂立ちしたときのトナー飛散を防止するために、現像容器2の下部には弾性シール部材31がその一端を現像剤41と接触するようにして固定、設置されている。

【0155】本発明の電子写真用キャリアを用いる画像形成方法においては、キャリアの磁気特性は現像スリーブに内蔵されたマグネットローラーによって影響され、現像剤の現像特性及び搬送性に大きく影響を及ぼすものである。

【0156】本発明においては、現像スリーブ（現像剤担持体）とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、例えばマグネットローラーを固定して現像スリーブを単体で回転し、磁性粒子からなるキャリアと絶縁性カラートナーからなる二成分系現像剤を現像スリーブ上で循環搬送し、該二成分現像剤にて静電潜像保持体表面に保持された静電潜像を現像するものであり、この現像方式に前述の特定の粒度分布を有するキャリアを組み合わせる場合には、特に①該マグネットローラーが反発極を有する5極構成とし、②現像領域における磁束密度を500～1200 Gaussとし、③キャリアの飽和磁

化が90～35 emu/gとしたとき、カラー複写において画像の均一性や階調再現性にすぐれ好適である。

【0157】さらに、本発明者らは、カラー画像形成方法の画像濃度、ハイライト再現性、細線再現性について鋭意検討した結果、前述の特定の粒度分布を有したトナーを、前述の特定の現像電界を形成した現像方法を用いた画像形成方法に用いたときに、高画像濃度、ハイライト再現、細線再現に優れた高画質化が達成できることを見出したのである。

【0158】すなわち、本発明で用いられるトナーは、少なくとも着色剤含有樹脂粒子と外添剤を含有し、該トナーの重量平均粒径が3～7 μm であり、該トナーは5.04 μm 以下の粒径を有するトナーを40個数%より多く含有し、4 μm 以下の粒径を有するトナーを10～70個数%含有し、8 μm 以上の粒径を有するトナーを2～20体積%含有し、10.08 μm 以上の粒径を有するトナーを0～6体積%含有しているものである。

【0159】前述の粒度分布を有するトナーは、感光体上に形成された潜像に忠実に再現することが可能であり、網点及びデジタルのような微小なドット潜像の再現性にも優れ、特にハイライト部の階調性及び解像性に優れた画像を与える。更に、コピー又はプリントアウトを続けた場合でも高画質を保持し、且つ、高濃度の画像の場合でも、従来の非磁性トナーより少ないトナー消費量で良好な現像を行うことが可能であり、経済性及び、複写機又はプリンター本体の小型化にも利点を有するものである。

【0160】しかしながら、本来、潜像再現性に優れたトナーであっても従来の連続的な正弦波あるいは矩形波においては、ハイライト潜像のように現像コントラストの小さい潜像にあつては電界強度が十分でないため、連続パルスでは、トナーが潜像保持体に到達しない割合が大きくなる。すなわち、上記の条件下のバイアスにおいては、トナーは現像剤担持体から潜像保持体に到達しないような振動運動をする。

【0161】しかるに、本発明は現像領域で後述するような特定の現像電界を形成したことで、がきつきのない、良好なハイライト画像を得ることができる。すなわち、1パルスではトナーが現像剤担持体と潜像保持体間を往復しきらないよう振動運動するのは同じであるが、その後潜像保持体の表面電位と現像バイアスの直流成分との電位差 V_{\dots} が $V_{\dots} < 0$ の場合には直流成分が現像剤担持体側にトナーを引きつけるように働き、トナーが現像剤担持体側に偏り、逆に $V_{\dots} > 0$ の場合においては直流成分が潜像電位に応じて、潜像保持体側にトナーを引きつけるように働き、潜像電位にみあった量のトナーが潜像保持体側に偏る。またこのような条件下で現像すると、潜像保持体上に到達したトナーはそこで振動を繰り返し、潜像部へ集中してくる。このためドット形状が均一化されてムラのない良好な画像を得ることがで

きる。

【0162】以上のことから、上記のような条件の現像バイアスで潜像を顕像化すると、ハイライト潜像の場合においても、ドットの欠落が発生しなくなる。さらに、潜像保持体上で振動を繰り返すことにより、潜像部にトナーが集中し、1つ1つのドットが忠実に再現され、二成分現像剤においては磁気ブラシの接触状態によるムラのない均一なハーフトーン画像が出力できるようになる。

【0163】このような特定の現像電界を形成した画像形成方法としては、現像領域で、潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と、現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧と、該第1電圧と該第2電圧の間の第3電圧を現像剤担持体に印加し、潜像保持体と現像剤担持体との間に現像電界を形成することにより、潜像保持体に保持されている潜像を現像剤担持体に担持されている現像剤のトナーで現像する方法であり、さらに、前述の潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧とを現像剤担持体に印加する合計時間 (T_1) よりも、該第1電圧と該第2電圧との間の第3電圧を現像剤担持体に印加する時間を長くすることが好ましい。

【0164】具体的には、現像領域で、潜像保持体と現像剤担持体との間に潜像保持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像保持体にトナーが向かう電界を少なくとも1回形成した後に、潜像保持体の画像部では、トナーが現像剤担持体から潜像保持体に向かい、潜像保持体の非画像部では、トナーが潜像保持体から現像剤担持体に向かう電界を所定時間形成することにより、潜像を現像剤担持体に担持されている現像剤のトナーで現像するものであり、この潜像保持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像保持体にトナーが向かう電界を形成する合計時間 (T_1) より潜像保持体の画像部では、トナーが現像剤担持体から潜像保持体に向かい、潜像保持体の非画像部では、トナーが潜像保持体から現像剤担持体に向かう電界を形成する時間の方が長くすることにより行うことができる。

【0165】以下に本発明における測定方法について述べる。

【0166】(1) キャリアの磁気特性測定：キャリアの磁気特性の測定装置としては、BHU-60型磁化測定装置(理研測定製)を用いて行った。

【0167】測定試料は約1.0g秤量し内径7mmφ、高さ10mmのセルにつめ、前記の装置にセットする。測定は印加磁場を徐々に加え最大3,000エルステッドまで変化させる。次いで印加磁場を減少せしめ、最終的に記録紙上に試料のヒステリシスカーブを得る。これにより、飽和磁化、残留磁化、保磁力を求めた。

【0168】(2) キャリアの粒度測定：キャリアの粒度分布の測定装置としては、マイクロトラック粒度分析計(日機装株式会社)のSRAタイプを使用し、0.7~125μmのレンジ設定で行って、キャリアの50%平均粒径 (D_{50}) 及び粒度分布を求めた。

【0169】(3) キャリアの比表面積測定：キャリアの比表面積の測定にあたっては以下の手順に従った。

【0170】測定装置は島津製作所製粉体比表面積測定装置(SS-100型)を使用し、以下の手順で行う。

【0171】(A) プラスチック試料筒にフルイ板を入れその上に口紙を一枚敷き、その上に試料を試料筒の1/3まで入れる。

【0172】(B) 試料筒をパウダーテスターのタップ架台にセットし、1分間タッピングする。

【0173】(C) さらにタップした試料筒に、試料を試料筒の2/3まで入れる。

【0174】(D) 上記(B)と同様の操作を行う。

【0175】(E) 試料筒の上に補足筒(プラスチック)を差し込み、試料をその上から山盛りに入れる。

【0176】(F) 上記(B)と同様の操作を行う。

【0177】(G) タップした試料筒から補足筒を抜き取り余分の試料をヘラでカットする。

【0178】(H) 比表面積の測定管のS目盛まで水を満たす。

【0179】(I) 試料筒を測定管に接続する(試料充填後、すり合わせ面にグリスを塗る。)

【0180】(J) 下部流出口のコックを開き、測定管の水面が0目盛を通過する時にストップウォッチを始動させる(下部流出水はビーカーで受ける。)

【0181】(K) 20目盛(単位はcc)まで水面が低下する時間を計る。

【0182】(L) 試料筒を取り外し、試料の重量を測定する。

【0183】(M) 下記の計算式で比表面積を導出する。

【0184】

【外10】

$$S_1 = \frac{14}{\rho} \sqrt{\frac{\Delta P \cdot A \cdot t}{\eta \cdot L \cdot Q} \cdot \frac{e^3}{(1-e)^2}}$$

$$e = 1 - \frac{W}{\rho A \cdot L}$$

S_1 = 粉体の比表面積 (cm^2 / g)

e = 試料充填層の空げき率

ρ = 粉体の密度 (g / cm^3)

η = 流体の粘性係数 ($\text{g} / \text{cm} \cdot \text{sec}$)

L = 試料層の厚さ (cm)

Q = 試料層透過流体量 (cc)

t = Q ccの流体(空気)が試料層を透過するに要する

時間 (s e c)

ΔP = 試料層両端の圧力差 (g / c m ²)

A = 試料層の断面積 (c m ²)

W = 試料の重量 (g)

【 0 1 8 5 】 (4) トナーの粒度測定 : 粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【 0 1 8 6 】 すなわち、測定装置としてはコールターカウンター T A - I I 型或いはコールターマルチサイザー I I 型 (コールター社製) を用い、個数平均分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) を接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1 % N a C l 水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0 . 1 ~ 5 m l 加え、さらに測定試料を 2 ~ 2 0 m g 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、前記コールターカウンター T A - I I 型により、アパチャーとして 1 0 0 μ m アパチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して 2 ~ 4 0 μ m の体積分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係るところの、体積分布から求めた重量基準の重量平均径 (各チャンネルの中央値をチャンネルごとの代表値とする) 、体積分布から求めた重量基準の粗粉量 (1 6 . 0 μ m 以上) 、個数分布から求めた個数基準の微粉個数 (5 . 0 4 μ m 以下及び 4 . 0 0 μ m 以下) を求めた。

【 0 1 8 7 】 (5) トナーの比表面積測定 : 試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、前記コールターカウンター T A - I I 型或いはコールターマルチサイザー I I 型により、アパチャーとして 1 0 0 μ m アパチャーを用いて 2 . 0 0 ~ 5 0 . 8 0 μ m の粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

【 0 1 8 8 】 トナーの比表面積 S_v の計算にあたっては、2 . 0 0 ~ 5 0 . 8 0 μ m の粒子を 1 4 チャンネルに分割して、各チャンネルごとの個数分布を求め、各チャンネルの代表値とトナーの比重よりトナーを球形近似した際の比表面積を求め、各チャンネルごとの個数比率よりトナーの比表面積を求めた。

【 0 1 8 9 】 本発明においては各チャンネルごとの代表値を各チャンネルの上下限値の対数を取り、この 2 点平均のイクスポーネンシャルの値とした。

【 0 1 9 0 】 一例として例えば 3 . 1 7 ~ 4 . 0 0 μ m 間のチャンネルの代表値は

【 0 1 9 1 】

【 外 1 1 】

$$\exp \left(\frac{\ln 3.17 + \ln 4.00}{2} \right) = 3.56 \mu m$$

であり、他の 1 3 チャンネルについても同様に代表値を求め、各チャンネルごとにトナーの比表面積を求

め、先に述べた個数分布より換算して最終的にトナーの比表面積 S_v を求めた。

【 0 1 9 2 】 なお 2 . 0 0 ~ 5 0 . 8 0 μ m の粒子を 1 4 チャンネルに分割するにあたっては下記のごとく分割した。

【 0 1 9 3 】 第 1 チャンネル 2 . 0 0 ~ 2 . 5 2 μ m 、第 2 チャンネル 2 . 5 2 ~ 3 . 1 7 μ m 、以下 3 . 1 7 ~ 4 . 0 0 μ m 、 4 . 0 0 ~ 5 . 0 4 μ m 、 5 . 0 4 ~ 6 . 3 5 μ m 、 6 . 3 5 ~ 8 . 0 0 μ m 、 8 . 0 0 ~ 1 0 . 0 8 μ m 、 1 0 . 0 8 ~ 1 2 . 7 0 μ m 、 1 2 . 7 0 ~ 1 6 . 0 0 μ m 、 1 6 . 0 0 ~ 2 0 . 2 0 μ m 、 2 0 . 2 0 ~ 2 5 . 4 0 μ m 、 2 5 . 4 0 ~ 3 2 . 0 0 μ m 、 3 2 . 0 0 ~ 4 0 . 3 0 μ m 、 4 0 . 3 0 ~ 5 0 . 8 0 μ m とした。

【 0 1 9 4 】 S_v の計算に当たっては、体積平均分布より算出されるトナーの重量平均粒径 (D_v) と比重より直接算出した球形近似による比表面積とした。

【 0 1 9 5 】 (6) 疎水化度の測定 : メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する酸化チタン微粉体の疎水化度を確認する実験的試験である。

【 0 1 9 6 】 処理された酸化チタン微粉体の疎水化度を評価するための“メタノール滴定試験”は次の如く行う。供試酸化チタン微粉体 0 . 2 g を容量 2 5 0 m l の三角フラスコ中の水 5 0 m l に添加する。メタノールをビューレットから酸化チタンの全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は酸化チタン微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表される。

【 0 1 9 7 】 (7) 透過率の測定 :

1 .

試料	0 . 1 0 g	
アルキッド樹脂	1 3 . 2 0 g	* 1
メラミン樹脂	3 . 3 0 g	* 2
シンナー	3 . 5 0 g	* 3
ガラスメディア	5 0 . 0 0 g	
* 1	大日本インキ製ベッコゾール 1 3 2 ' 3 - 6 0 - E L	
* 2	大日本インキ製スーパーベッカミン J - 8 2 0 - 6 0	
* 3	関西ペイント製アミラックシンナー	

【 0 1 9 8 】 上記配合を 1 5 0 c c マヨネーズ瓶に採取し、レッドデビル社製ペイントコンディショナーにて 1 時間分散を行う。

【 0 1 9 9 】 2 . 分散終了後、P E T フィルムに 2 m i l のドクターブレードで塗布する。

【 0 2 0 0 】 3 . 2 . のフィルムを 1 2 0 $^{\circ}$ C \times 1 0 分間加熱し、焼付けを行う。

【 0 2 0 1 】 4 . 3 . のシートを日本分光製 U - B E S

T 50にて320～800nmの範囲で透過率を測定し、比較する。

【0202】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

【0203】尚、以下の実施例においては、部は特に記載されていない限り全て重量部を示す。

【0204】（キャリアAの製造）CuO15重量部、ZnO15重量部、Fe₂O₃70重量部をそれぞれ微粒化した後、水を添加混合し、造粒した後1200℃に 10 焼成し、粒度調製をして、フェライトキャリア芯材Aを得た。上記芯材Aに重量平均分子量3.2万のメチルメタクリレート10重量部を90重量部のトルエンに溶解し、塗布機（岡田精工社製：スピラメーター）により、樹脂量が1.0重量%となるように塗布し、第1表に示す粒度分布のキャリアAを得た。

【0205】得られたキャリアAの各種物性値を第1表に示す。

【0206】（キャリアB乃至Hの製造）キャリアAの 20 製造において、粒度分布、コート樹脂材をそれぞれ第1表に示す如く変えて、キャリアB乃至Hをそれぞれ得た。

【0207】得られたキャリアB乃至Hの各種物性値を第1表に示す。

【0208】実施例1

・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂 100部

・フタロシアニン顔料 4部

・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩 4部

【0209】上記原料をヘンシェルミキサーにより十分 30 予備混合を行い、2軸式押出し機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1～2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して本発明の粒度分布となるように2～8μmを選択し、着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0210】この粒子に、親水性のアナターゼ型酸化チタン微粒子（粒径0.05μm、BET120m²/g）を水系中で混合攪拌しながら、n-C₄H₉Si 40 (OCH₃)₃を水系中に分散させ、加水分解しながら酸化チタン微粒子に対して、固型分で20重量%となるように、粒子が合一しないように添加混合し、乾燥、解砕して、得られた疎水化度70%、平均粒径0.05μmの酸化チタン1.5%をヘンシェルミキサーで混合し、平均粒径6μmのシアントナーとした。

【0211】上記シアントナー7部に対し、第1表のキャリアAを総量100部になるように混合して現像剤と

した。このキャリアAは、メチルメタクリレートを約1%コートしたコーティングフェライトキャリアである。

【0212】上記現像剤を用いて、市販のキャノン製カラー複写機（CLC-500、現像スリーブに現像主極960ガウスを持つ5極構成のマグネットローラー内蔵）を用いて、23℃/60%下で試験した。

【0213】現像条件はV_{...1}=400V、V_{...2}=-130Vと設定した。

【0214】その結果、1万枚の耐刷後でもハイライト再現にすぐれたオリジナルチャートを忠実に再現する画像濃度1.4～1.5の良好な画像が得られた。また連続複写中もキャリア付着や濃度変動のない画像が得られ、現像剤濃度制御も良好で安定したものであった。

【0215】さらに、温度/湿度が23℃/5Rh%下及び30℃/80Rh%下で同様にそれぞれ画出しを行ったところ、第1表に示すように良好な結果が得られた。

【0216】実施例2

キャリアとして、第1表のキャリアA、Bを使用し、トナー濃度を9%とする以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ第1表に示すように良好な結果が得られた。

【0217】尚、現像条件は、V_{...1}=300V、V_{...2}=-130Vとした。

【0218】実施例3～5

キャリアとして、第1表のキャリアC～Eをそれぞれ使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ第1表に示すように良好な結果が得られた。

【0219】比較例1

キャリアとして、第1表のキャリアFを使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、第1表に示すように実施例1に比べて画質が若干低下し特にカブリが目立ってしまった。これは、キャリアの表面が平滑になりすぎてトナーの搬送性が低下したためと考えられる。

【0220】比較例2

キャリアとして、第1表のキャリアGを使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、第1表に示すように特にキャリア付着が劣化してしまった。これは、キャリア表面に凹凸が有り過ぎて、安定なコーティングができなかったためと考えられる。

【0221】比較例3

キャリアとして、第1表のキャリアHを使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、第1表に示すように若干画質が低下した。これは、キャリア径が大きくとナーの帯電能力が若干低下したためと考えられる。

【0222】

【表1】

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
キャリアNo	A	B	C	D	E	F	G	H
平均粒径 [μm]	35.5	25.3	39.4	36.3	36.0	37.0	36.8	51.3
$\geq 88 \mu\text{m}$ [%]	0.8	0	1.2	0.8	0.8	0.9	0.9	4.4
$\geq 62 \mu\text{m}$ [%]	7.7	2.5	8.7	8.2	8.1	10.1	10.0	25.0
$< 22 \mu\text{m}$ [%]	8.0	14.6	5.3	7.6	7.3	7.5	7.6	2.0
$< 16 \mu\text{m}$ [%]	0.5	0	0	0	0	0	0	2.8
S_1 [cm^3/g]	535	784	461	612	445	388	716	386
S_2 [cm^3/g]	367	516	331	359	362	353	354	254
S_1/S_2	1.46	1.52	1.40	1.70	1.23	1.10	2.02	1.52
飽和磁化 [emu/g]	67	66	65	66	65	66	66	66
残留磁化 [emu/g]	0	0	0	0	0	0	0	0
保磁力 [エルステッド]	0	0	0	0	0	0	0	0
材 質	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト
コート材*	MMA	MMA-BA	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA
見掛密度 [g/cm ³]	2.5	2.3	2.6	2.5	2.5	2.6	2.3	2.6
ベタ均質性	◎	◎	◎	○	○	△	△	△
ハイライト 再現性	◎	◎	◎	◎	○	△	△	△
細線再現性	◎	◎	◎	◎	○	△	△	△
カブリ	◎	◎	○	◎	○	△	△	△
キャリア付着	◎	○	◎	○	◎	○	×	◎

* MMA:メチルメタクリレート BA:ブチルアクリレート

◎非常に優れている ○優れている △普通 ×劣る

【0223】(キャリアIの製造) キャリアAの製造において、コート材をMMA/BAに変えてキャリアIを得た。

【0224】得られたキャリアIの各種物性値を第2-1表、第2-2表に示す。

【0225】(キャリアJ乃至Lの製造) キャリアIの製造において、粒度分布を変えてキャリアJ乃至Lをそれぞれ得た。

【0226】得られたキャリアJ乃至Lの各種物性値を第2-1表、第2-2表に示す。

【0227】実施例6

・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂 100部

・フタロシアニン顔料 4部

・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩 4部

【0228】上記原料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸式押出し機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。

さらに得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して本

発明の粒度分布となるように2～8 μm を選択し、着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0229】この粒子に、親水性のアナターゼ型酸化チタン微粒子（粒径0.05 μm 、BET120 m^2/g ）を水系中で混合攪拌しながら、 $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を水系中に分散させ、加水分解しながら酸化チタン微粒子に対して、固型分で20重量%となるように、粒子が合一しないように添加混合し、乾燥、解砕して、得られた疎水化度70%、平均粒径0.05 μm 、400nmにおける透過率60%の酸化チタンa 1.5%をヘンシェルミキサーで混合し、第2-1表、第2-2表の粒度分布を有するシアントナーIとした。

【0230】上記シアントナーI 7部に対し、第2-1表、第2-2表のキャリアIを総量100部になるように混合して現像剤とした。このキャリアIは、メチルメタクレート/ブチルアクリレート（75/25）を約1%コートしたコーティングフェライトキャリアである。

【0231】上記現像剤を用いて、市販のキャノン製カラー複写機（CLC-500、現像スリーブに現像主極960ガウスを持つ5極構成のマグネットローラー内蔵）を用いて、23℃/60%下で試験した。

【0232】現像条件は $V_{\text{acc}}=400\text{V}$ 、 $V_{\text{dev}}=-130\text{V}$ と設定した。

【0233】その結果、1万枚の耐刷後でもハイライト再現にすぐれたオリジナルチャートを忠実に再現する画像濃度1.4～1.5の良好な画像が得られた。また連続複写中もキャリア付着や濃度変動のない画像が得られ、現像剤濃度制御も良好で安定したものであった。

【0234】さらに、温度/湿度が23℃/5RH%下及び30℃/80RH%下で同様にそれぞれ画出しを行ったところ、第2-1表、第2-2表に示すように良好な結果が得られた。

【0235】実施例7

トナーとして、実施例6のフタロシアニン顔料にかえてキナクリドン顔料を使用し、酸化チタンaの代わりに、 $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{COH}_3)_3$ を15重量%処理した疎水化度60%、平均粒径0.05 μm 、400nmにおける透過率70%の酸化チタンbを使用した第2-1

表、第2-2表のトナーIIおよび第2-1表、第2-2表のキャリアJを使用する以外は実施例6と同様に画出しを行ったところ第2-1表、第2-2表に示すように良好な結果が得られた。

【0236】実施例8

$\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、25重量%を使用した酸化チタン微粒子C（疎水化度65%、平均粒径0.05 μm 、400nmにおける光透過率65%）を使用する以外は実施例6と同様にして、第2-1表、第2-2表のシアントナーIIIを得、第2-1表、第2-2表のキャリアKとトナー濃度8%で組合せて実施例6と同様に画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。

【0237】実施例9

実施例6のキャリアJと第2-1表、第2-2表のトナーIVをトナー濃度5%で組合せて実施例6と同様に画出しを行ったところ、若干オリジナルの再現性が低下したものの良好な結果が得られた。

【0238】実施例10

実施例6において、酸化チタンaの代わりに市販の疎水性シリカ（R972、日本アエロジル）を使用する以外は実施例6と同様に画出しを行ったところ、第2-1表、第2-2表に示すように画質は良好であり、環境における画像濃度差が若干生じたが実用上問題のないレベルであった。

【0239】比較例4

実施例6のトナーIと第2-1表、第2-2表の粒径の粗いキャリアLとをトナー濃度4%で組合せて実施例6と同様に画出しを行ったところ、第2-1表、第2-2表に示すように画像濃度が低下してしまった。

【0240】比較例5

実施例6において酸化チタンaを使用しない第2-1表、第2-2表のトナーVを使用する以外は実施例6と同様に画出しを行ったところ、第2-1表、第2-2表に示すように画質劣化が著しかった。

【0241】

【表2】

第2-1表

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 4	比較例 5
粒 度 分 布	キャリアNa	I	J	K	I	I	L	I
	平均粒径 [μm]	35.5	30.9	25.4	35.5	35.5	51.3	35.5
	$\geq 88 \mu\text{m}$ [%]	0.8	0	0	0.8	0.8	4.4	0.8
	$\geq 62 \mu\text{m}$ [%]	7.7	3.3	2.4	7.7	7.7	25.0	7.7
	$< 22 \mu\text{m}$ [%]	8.0	11.3	15.4	8.0	8.0	2.0	8.0
	$< 16 \mu\text{m}$ [%]	0.5	0	1.6	0.5	0.5	2.8	0.5
	S ₁ [cm^3/g]	540	587	776	540	540	380	540
	S ₂ [cm^3/g]	367	422	513	367	367	254	367
	S ₁ /S ₂	1.47	1.39	1.51	1.47	1.47	1.50	1.47
磁 気 特 性	飽和磁化 [emu/g]	67	65	66	67	67	66	67
	残留磁化 [emu/g]	0	0	0	0	0	0	0
	保磁力 [エルステッド]	0	0	0	0	0	0	0
材 質		Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト
コート材*		MMA-BA	St-MMA	MMA	MMA-BA	MMA-BA	MMA-BA	MMA-BA
見掛け密度 [g/cm ³]		2.5	2.6	2.3	2.5	2.5	2.5	2.5

【0242】

【表3】

第2-2表

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 4	比較例 5
トナーNo		I	II	III	IV	VI	I	V
粒 度 分 布	重量平均粒径 [μm]	6.0	6.2	5.5	8.3	6.0	6.0	6.1
	$\leq 4\mu\text{m}$ [個数%]	16.0	21.2	32.4	8.3	16.2	16.0	17.2
	$\leq 5.04\mu\text{m}$ [個数%]	45.4	50.6	60.1	17.6	45.6	45.4	45.7
	$\geq 8\mu\text{m}$ [体積%]	7.2	10.3	4.7	43.6	7.2	7.2	7.4
	$\geq 10.08\mu\text{m}$ [体積%]	1.1	1.3	0.8	6.3	1.0	1.1	1.4
酸化チタンNo		a	b	c	a	SiO ₂	a	—
画 像 濃 度	23℃/65%	1.4～ 1.5	1.5～ 1.6	1.6～ 1.7	1.5～ 1.6	1.5～ 1.6	1.2～ 1.2	1.2～ 1.4
	30℃/80%	1.45～ 1.6	1.5～ 1.65	1.6～ 1.75	1.5～ 1.6	1.7～ 1.8	—	—
	23℃/5%	1.35～ 1.5	1.4～ 1.5	1.6～ 1.7	1.45～ 1.6	1.2～ 1.3	—	—
画 像 特 性	ベタ均質性	○	○	○	○	○	△	×
	Mリト再現性	○	◎	◎	○△	○	○	×
	細線再現性	○	◎	◎	○△	○	○	×
	耐刷トナー飛散	◎	○	○△	○	△	△	×
	キャリア付着	○	○△	◎	○△	○	○	×
	カブリ	◎	◎	○	◎	○	△	×

* MMA: メチルメタクリレート、BA: ブチルアクリレート、St: スチレン

◎非常に優れている ○優れている ○△良好 △普通 ×劣る◎

【0243】実施例11

・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂 100部

・フタロシアニン顔料 4部

・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩 4部

【0244】上記原料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸式押出し機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1～2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して本発明の粒度分布となるように2～10 μm を選択し、着

40 色剤含有樹脂粒子を得た。

【0245】この粒子に、疎水化処理された酸化チタン1.0%をヘンシェルミキサーで混合し、シアントナーとした。

【0246】上記シアントナー8部に対し、第3-1表、第3-2表のキャリアMを総量100部になるように混合して現像剤とした。このキャリアMは、メチルメタクリレート/ブチルアクリレート(75/25)を約1%コートしたコーティングフェライトキャリアである。

50 【0247】上記現像剤を用いて、市販のキャノン製カ

ラー複写機 (CLC-500、現像スリーブに現像主極 960 ガウスを持つ5極構成のマグネットローラー内蔵) を用いて試験した。

【0248】現像条件は $V_{b...} = 250 \text{ V}$ 、 $V_{b...} = -50 \text{ V}$ 、交流電解として、図1の現像電界を印加した。

【0249】その結果、第3-1表、第3-2表に示すように3万枚の耐刷後でもハイライト再現に優れたオリジナルチャートを忠実に再現する画像が得られた。連続複写中もキャリア付着や濃度変動のない画像が得られ、現像剤濃度制御も良好で安定したものであった。

【0250】実施例12

トナーとして、実施例11のフタロシアニン顔料にかえてキナクリドン顔料を、キャリアとして第3-1表、第3-2表のキャリアNを使用する以外は実施例11と同様に画出しを行ったところ、第3-1表、第3-2表に示すように良好な結果が得られた。

【0251】実施例13

キャリアとして、第3-1表、第3-2表のキャリアOを使用する以外は実施例11と同様に画出しを行ったところ、第3-1表、第3-2表に示すように初期は実施例11と同様良好な結果が得られたが、3万枚の耐刷後は、実施例11に比べて若干ハイライト再現が低下したものの良好な結果が得られた。

【0252】実施例14

キャリアとして、第3-1表、第3-2表のキャリアPを使用する以外は実施例11と同様に画出しを行ったところ、第3-1表、第3-2表に示すように実施例11に比べて初期から若干ベタの均質性が低下したものの、キャリア付着もなく良好な結果が得られた。

【0253】実施例15

キャリアとして、第3-1表、第3-2表のキャリアQを使用する以外は実施例11と同様に画出しを行ったところ、第3-1表、第3-2表に示すようにキャリア付着ラチチュードが約10V狭くなり、 $V_{b...}$ が-140Vになったが、カブリもなく、ハイライト再現に優れた良好な結果が得られた。

【0254】実施例16

キャリアとして、第3-1表、第3-2表のキャリアRを使用する以外は実施例11と同様に画出しを行ったところ、第3-1表、第3-2表に示すように3万枚後の耐刷で若干のトナー飛散が認められ、ハイライト再現も若干低下したが良好な結果が得られた。

【0255】実施例17

キャリアとして、第3-1表、第3-2表のキャリアSを使用する以外は実施例11と同様に画出しを行ったところ、第3-1表、第3-2表に示すようにキャリア付着ラチチュードが約20V狭くなり、 $V_{b...}$ が-130Vになったが、カブリ、ハイライト再現に非常に優れた良好な結果が得られた。

【0256】実施例18

交流電界として図2の現像電界を印加する以外は実施例11と同様に画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。

【0257】比較例6

キャリアとして、第3-1表、第3-2表のキャリアTを使用する以外は実施例11と同様に画出しを行ったところ、第3-1表、第3-2表に示すようにハイライト再現、ベタ均質性等に若干劣った画像が得られた。さらに3万枚の耐刷を行ったところ、トナー飛散、カブリが増加した。

【0258】比較例7

キャリアとして、第3-1表、第3-2表のキャリアUを使用する以外は実施例11と同様に画出しを行ったところ、第3-1表、第3-2表に示すようにキャリア付着ラチチュードが約40V狭くなり、カブリとの両立の $V_{b...}$ 設定ができなかった。

30 【0259】実施例19

交流電界として、図5の現像電界を印加する以外は実施例11と同様に画出しを行ったところ、キャリア付着ラチチュードが約30V狭くなり、さらに、ハイライト再現が若干低下したが、実用上問題ないレベルであった。

【0260】

【表4】

第3-1表

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
粒度 分布	キャリアNa	M	N	O	P	Q	R	S
	平均粒径 [μm]	35.5	36.9	32.3	36.9	30.8	39.2	27.1
	$\geq 88 \mu\text{m}$ [%]	0.8	0	0	0.8	0	1.6	0
	$\geq 62 \mu\text{m}$ [%]	7.7	9.1	3.2	8.8	3.0	11.6	5.3
	$< 22 \mu\text{m}$ [%]	8.0	6.8	9.2	6.8	10.7	7.8	14.3
	$< 16 \mu\text{m}$ [%]	0.5	0	0	0	0	1.1	1.2
	S ₁ [cm ² /g]	536	507	561	490	593	470	702
	S ₂ [cm ² /g]	367	353	403	353	423	332	481
	S ₁ /S ₂	1.46	1.44	1.39	1.39	1.40	1.42	1.46
磁気 特性	飽和磁化 [emu/g]	67	67	77	89	67	67	67
	残留磁化 [emu/g]	0	0	1.2	2.4	0	0	0
	保磁力 [エルステッド]	0	0	14.7	28	0	0	0
材 質		Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Ni-Zn- フェライト	マグネイト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト
コート材*		MMA-BA	St-MMA	MMA-BA	MMA-BA	MMA-BA	MMA-BA	MMA-BA
見掛密度		2.5	2.6	2.2	2.5	2.2	2.4	1.9
ベタ均質性		◎	◎	◎	△	◎	◎	◎
ハイライト再現性		◎	◎	○	○	◎	○	◎
細線再現性		◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
耐刷トナー飛散		◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
キャリア付着		◎	◎	◎	◎	○	◎	△
カブリ		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

* MMA: メチルメタクリレート BA: ブチルアクリレート St: スチレン

◎非常に優れている ○優れている △普通 ×劣る

【0261】

【表5】

第3-2表

		比較例 6	比較例 7
粒 度 分 布	キャリアNa	T	U
	平均粒径 [μm]	51.3	25.3
	$\geq 88 \mu\text{m}$ [%]	4.4	0
	$\geq 62 \mu\text{m}$ [%]	25.0	2.3
	$< 22 \mu\text{m}$ [%]	2.0	17.6
	$< 16 \mu\text{m}$ [%]	0.8	3.5
	S ₁ [cm^3/g]	364	781
	S ₂ [cm^3/g]	254	515
	S ₁ /S ₂	1.43	1.52
磁 気 特 性	飽和磁化 [emu/g]	65	65
	残留磁化 [emu/g]	0	0
	保磁力 [エルステッド]	0	0
材 質		Cu-Zn- フエライト	Cu-Zn- フエライト
コート材*		MMA-BA	MMA-BA
見掛密度		2.5	2.1
ベタ均質性		○	◎
ハイライト再現性		○	◎
細線再現性		○	◎
耐刷トナー飛散		△	◎
キャリア付着		○	×
カブリ		△	◎

* MMA: メチルメタクリレート BA: ブチルアクリレート St: スチレン

◎非常に優れている ○優れている △普通 ×劣る

【0262】実施例20

・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂 100部

・フタロシアニン顔料 4部

・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩 2部

【0263】上記原料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸式押出し機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して本発明の粒度分布となるように2~8 μm を選択し、着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0264】上記着色剤含有樹脂粒子100部に、ヘキサメチルジシラザンで疎水化处理したシリカ (BET 220 m^2/g) 1.0部を外添し、シアントナーとした。

【0265】このシアントナーは、以下の粒度分布を有していた。

【0266】

重量平均粒径 : 6.0 μm
 4 μm 以下の粒子 : 16.1個数%
 5.04 μm 以下の粒子 : 45.3個数%
 8 μm 以上の粒子 : 7.4体積%
 10.08 μm 以上の粒子 : 1.3体積%

【0267】かかるトナーにメタクリル酸メチルーアクリレート酸ブチル（75：25）共重合体で表面被覆したCu-Zn-Fe系フェライト粒子を加え、トナー濃度4%で現像剤を調製した。

【0268】この現像剤を用いて市販のカラー複写機（CLC500 キヤノン製）の現像電界を直流電界として現像コントラスト350Vおよび図3に示す非連続の交流重畳電界（現像電界）を印加して、温度/湿度が23℃/60Rh%下で10,000枚の耐久試験を行った。

【0269】その結果、第4表に示すように画像濃度1.40～1.50と安定で、カブリも全くない鮮明な

画像が得られた。

【0270】実施例21

図2に示す非連続の交流電界（現像電界）を印加する以外は実施例20と同様に画出しを行ったところ、画像濃度1.5～1.65と若干高くなったものの、非常に安定で良好な画像が得られた。

【0271】実施例22乃至25、比較例8乃至10

第4表に示す粒度分布のトナー、現像コントラストを使用する以外は実施例20と同様に画出しを行った。その結果を第4表にまとめて示す。

【0272】

【表6】

第4表

	実施例 20	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	比較例 8	比較例 9	比較例 10
重量平均粒径 (μm)	6.0	6.40	6.0	5.23	6.26	7.05	6.66	6.80
粒度分布								
$\leq 4\mu\text{m}$ (個数%)	16.1	29.2	45.0	51.0	23.7	22.4	40.5	12.6
$\leq 5.04\mu\text{m}$ (個数%)	45.3	56.9	66.7	78.6	51.1	43.8	59.9	33.4
$\geq 8\mu\text{m}$ (体積%)	7.4	17.0	10.0	3.2	10.8	28.9	22.6	18.9
$\geq 10.08\mu\text{m}$ (体積%)	1.3	3.0	1.3	0	1.3	5.1	4.0	1.7
画像濃度	1.4～ 1.5	1.3～ 1.45	1.3～ 1.4	1.4～ 1.5	1.35～ 1.45	1.4～ 1.5	1.4～ 1.5	1.4～ 1.5
カブリ	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎
画質	○	○	○	◎	○	△	△	△
現像コントラスト	350V	350V	350V	400V	350V	300V	350V	350V
トナー濃度	4%	4%	4%	3%	4%	4%	4%	4%

△は問題のないレベル

○はすぐれているレベル

◎は非常にすぐれているレベル

【0273】実施例26

図4に示す非連続の交流電界（現像電界）を印加する以外は、実施例20と同様に画出しを行ったところ、実施例20よりも、写真画像のハーフトーンの再現性により優れた高画質画像が得られた。

【0274】比較例11

実施例20において、図3に示す現像電界に代えて、図5に示す現像電界を用いることを除いては、実施例19と同様にして画出しを行ったところ、3,000枚位か

らカブリが発生し始め、5,000枚位で画像濃度も低下したので評価を中止した。

【0275】（キャリアV乃至Yの製造）キャリアAの製造において用いたコート材を第5表に示すコート材に変え、第5表に示すような粒度分布を有するキャリアV乃至Yをそれぞれ得た。

【0276】得られたキャリアV乃至Yの各種物性値を第5表に示す。

【0277】実施例27

・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂 100部

・フタロシアニン顔料 5部

・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩 4部

【0278】上記原料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸式押し出し機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して本発明の粒度分布を有する着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0279】この粒子に、親水性のアナターゼ型酸化チタン微粒子(粒径0.05 μ 、BET120m²/g)を水系中で混合攪拌しながら、 $n-C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$ を水系中に分散させた処理剤を酸化チタン微粒子に対して固型分で20重量%となるように粒子が合しないように添加混合し、乾燥、解砕して、得られた疎水化度70%、平均粒径0.05 μ 、400nmにおける透過率60%の酸化チタン(I)1.5%をヘンシェルミキサーで混合し、第6表に示すシアントナー(A)とした。

【0280】このシアントナー5部に対し、第5表に示すスチレン50%、メチルメタクリレート20%、2エチルヘキシルアクリレート30%からなる共重合体をCu-Zn-Fe系フェライトキャリアに0.5%コーティングしたキャリアVを総量100部になるように混合し二成分系現像剤とした。

【0281】上記二成分系現像剤を用いて、市販のキャノン製カラー複写機(CLC500、現像スリーブに現像主極960 Gaussを持つ5極構成のマグネットローラー内蔵)を用いて温度/湿度が23℃/60Rh%下で試験した。

【0282】現像条件は、 $V_{max}=300V$ 、 $V_{min}=-130V$ と設定した。

【0283】その結果、1万枚の耐刷後でもハイライト再現に優れたオリジナルチャートを忠実に再現する画像濃度1.4~1.5の良好な画像が得られた。また連続複写中もキャリア付着や濃度変動のない画像が得られ、現像剤濃度制御も良好で安定したものであった。

【0284】さらに温度/湿度が23℃/5Rh%下及び30℃/80Rh%下で同様に画出しを行ったところ良好な結果が得られた。

【0285】評価結果を表7に示す。

【0286】実施例28

実施例27で用いたキャリアVの代わりに第5表記載のキャリアWを用いたことを除いて同様にして画出したところ表7に示すように良好な結果が得られた。

【0287】実施例29

実施例27のフタロシアニン顔料にかえてキナクリドン顔料を使用し実施例27と同様にして、赤色樹脂粒子を得た。

【0288】上記赤色樹脂粒子100重量部に対して、実施例27で使用する酸化チタン微粒子Iを2.0重量部、外添して第6表に示すマゼンタトナーFを得た以外は実施例27と同様にして画出しを行ったところ表7に示すように良好な結果が得られた。

【0289】実施例30

実施例27のアナターゼ型酸化チタンの代わりに $n-C_6H_{13}-Si-(OC_2H_5)_3$ 、18部で処理した酸化チタン(II)(疎水化度60%、平均粒径0.05 μ 、400nmにおける透過率56%)を使用する第6表に示すシアントナーGを用いる以外は実施例27と同様に行ったところ、表7に示すように良好な結果が得られた。

【0290】実施例31

実施例27のアナターゼ型酸化チタンのかわりに $n-C_6H_{13}-Si-(OC_2H_5)_3$ 、16部で処理した酸化チタン(III)(疎水化度70%、平均粒径0.05 μ 、400nmにおける透過率50%)を使用するシアントナーを用いる以外は実施例27と同様に行ったところ、温度/湿度が23℃/5Rh%下で画像濃度が1.20~1.35と若干低くなったが良好な結果が得られた。

【0291】実施例32

第6表記載の粒度分布を有するシアントナーBをトナー濃度6%下キャリアVと組み合わせて、実施例27と同様にして画出しを行ったところ(但し外添剤量は1重量%)、高い画像濃度が得られ、ハイライト再現性は若干低下したが実用上問題ないレベルであった。

【0292】実施例33

第6表記載の粒度分布を有するシアントナーCを用いたことを除いては、実施例27と同様にして画出しを行ったところ、キャリア付着は生じなかったが、ベタ均一性、ハイライト再現性、トナー飛散、カブリはいずれも低下したが、実用上問題ないレベルであった。

【0293】実施例34

第6表記載の粒度分布を有するシアントナーDをトナー濃度8%でキャリアVと組み合わせて、実施例27と同様にして画出したところ(外添剤量は0.6重量%)、高い画像濃度が得られ、解像度の低下した若干ガサついて画像になったが、実用上問題ないレベルであった。

【0294】実施例35

第6表記載の粒度分布を有するシアントナーEをトナー濃度7%でキャリアVと組み合わせて、実施例27と同様にして画出したところ(外添剤量は実施例27と同じ1.5重量%)、画像濃度に関しては全く問題のないもののハイライト部は若干ガサついたものであったが実用上問題ないレベルであった。

【0295】比較例12

実施例27で用いたキャリアVのかわりに第5表記載のキャリアXを用いたことを除いては、実施例27と同様

にして画出ししたところ耐久初期からトナー飛散がひどく、耐久を途中で中断した。

【0296】比較例13

実施例27で用いたキャリアのかわりに第5表記載のキャリアYを用いたことを除いては、実施例27と同様に

して画出ししたところキャリア付着が激しく、 V_b の値を大きくしても、またトナー濃度を変えてもこれをクリアできなかった。

【0297】

【表7】

第5表 キャリア一覧表

キャリアNa		キャリアJ	キャリアW	キャリアX	キャリアY
コア材質		Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト	Cu-Zn- フェライト
磁気特性	飽和磁化 [emu/g]	67	67	67	67
	残留磁化 [emu/g]	0	0	0	0
	保磁力 [エルステッド]	0	0	0	0
コート材		St-MMA- ZEHA	St-MMA	St-MMA- ZEHA	St-MMA- ZEHA
キャリア粒度分布	S_1 [cm ³ /g]	522	512	320	658
	S_2 [cm ³ /g]	362	351	253	968
	S_1/S_2	1.44	1.46	1.26	1.41
	平均粒径 [μ m]	36.0	37.2	51.5	27.9
	< 16 μ m [%]	0	0	0	1.2
	< 22 μ m [%]	5.2	4.8	1.1	21.8
	22~62 μ m [%]	87.3	86.5	74.0	78.2
	$\geq 62 \mu$ m [%]	7.5	8.7	24.9	0
見掛け密度 [g/cm ³]		2.15	2.14	2.49	2.00

【0298】

【表8】

第 6 表 トナー一覧表

トナーNo.		トナーA	トナーB	トナーC	トナーD	トナーE	トナーF	トナーG	トナーH
ト ナ ー の 粒 度 分 布	重量平均粒径 [μm]	6.08	8.29	4.50	8.59	6.00	6.28	6.08	6.08
	S_A [m^2/g]	0.90	0.66	1.24	0.63	0.91	0.87	0.90	0.90
	S_B [m^2/g]	1.15	1.20	1.72	0.93	1.08	1.12	1.15	1.15
	S_B/S_A	1.28	1.82	1.38	1.48	1.19	1.29	1.28	1.28
	$\leq 4 \mu\text{m}$ [個数%]	16.8	26.7	68.8	9.1	3.2	18.5	16.8	16.8
	$\leq 5.04 \mu\text{m}$ [個数%]	45.0	48.8	95.7	21.4	47.3	52.9	45.0	45.0
	$\geq 8 \mu\text{m}$ [体積%]	5.4	57.3	0	51.5	2.2	7.2	5.4	5.4
	$\geq 10.08 \mu\text{m}$ [体積%]	0	7.2	0	7.7	0	0.7	0	0
外添剤		I	I	I	I	I	I	II	III

【0299】

【表9】

第7表

	トナー No.	キャリアNo.	外添剤	画像濃度			ベタ 均一性	ハイライ ト再現性	トナー 飛散	カブリ	キャリア付着
				23℃/5%	23℃/60%	30℃/80					
実施例27	A	V	I	1.35~1.45	1.50~1.60	1.55~1.65	○	◎	○	○	○
実施例28	A	W	I	1.35~1.50	1.50~1.60	1.50~1.70	○	◎	○	○	○
実施例29	F	V	I	1.30~1.40	1.40~1.55	1.45~1.60	○	◎	○	○	○
実施例30	G	V	II	1.30~1.40	1.40~1.55	1.50~1.65	○	◎	○	○	○
実施例31	H	V	III	1.20~1.35	1.35~1.40	1.40~1.45	○	○	○	○	○
実施例32	B	V	I	1.35~1.55	1.50~1.70	1.60~1.80	△	△	○	△	○
実施例33	C	V	I	1.15~1.25	1.20~1.35	1.25~1.40	△	△	△	△	○
実施例34	D	V	I	1.35~1.55	1.45~1.65	1.5~1.65	△	△	○	○	○
実施例35	E	V	I	1.35~1.45	1.50~1.60	1.55~1.65	○	△	○	○	○
比較例12	A	X	I	—	—	—	○	○	×	×	○
比較例13	A	Y	I	—	—	—	△	○	○	△	×

◎非常に優れている ○優れている △良好 △普通 ×劣る

【0300】

【発明の効果】本発明のキャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法は、キャリアが前述の如く、特定の粒度分布を有することから、長期にわたって高画質、高精細、高画像濃度の高品質な画像を得ることができ、さらに大画像面積のカラー原稿の連続複写を行っても画像濃度の低下、及びカスレが生じにくく、トナーとキャリア間の摩擦帯電のすみやかな立上がりが見られ、さらに摩擦帯電の環境依存性も少ない。

【0301】さらに本発明の画像形成方法は、前述の如く

40 く特定の小さい粒度分布を有するトナーを用いて特定の現像電界を形成して画像形成を行ったことから、温湿度の如き環境条件に左右されにくく、常に安定した現像特性が得られ、さらに高画像濃度でハイライト再現、細線再現性に優れた高品質の（カラー）画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例11にて用いた非連続の現像電界のパターンを示す図である。

【図2】実施例18及び21にて用いた非連続の現像電界のパターンを示す図である。

【図3】実施例20にて用いた非連続の現像電界のパターンを示す図である。

【図4】実施例26にて用いた非連続の現像電界のパターンを示す図である。

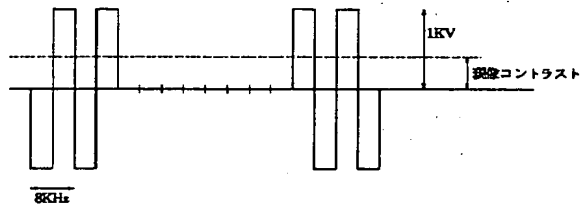
【図5】実施例19及び比較例11にて用いた連続の現像電界のパターンを示す図である。

【図6】本発明の画像形成方法に用いることができる好ましい現像装置を説明するための図である。

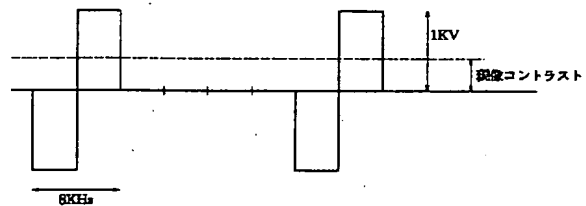
【符号の説明】

- 1 潜像保持体
- 2 現像容器
- 21 現像スリーブ (現像剤担持体)
- 22 マグネットローラー (磁界発生手段)
- 40 トナー
- 41 現像剤
- 43 キャリア

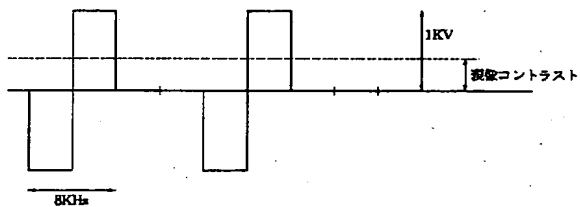
【図1】



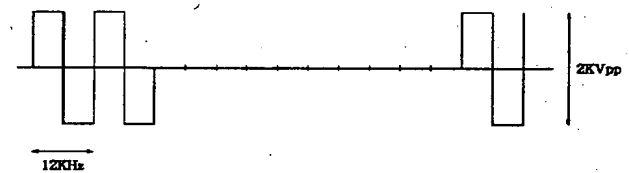
【図2】



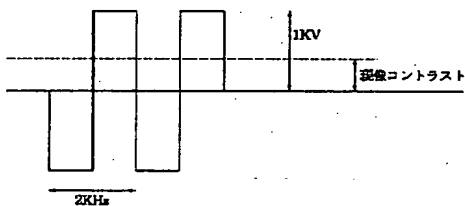
【図3】



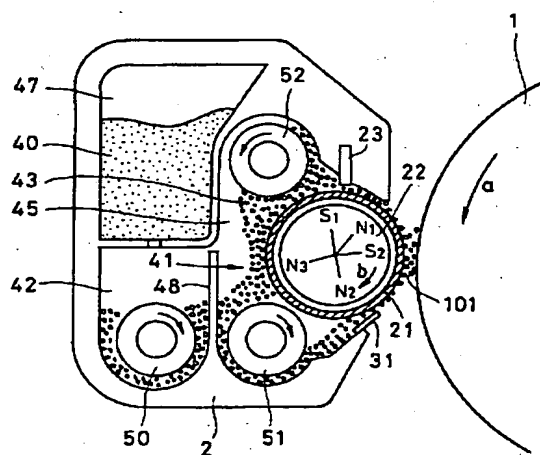
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

G 0 3 G 15/08

識別記号

5 0 7

F I

G 0 3 G 9/08

9/10

15/08

3 7 4

3 5 1

5 0 7 L

5 0 7 X

(72)発明者 鶴飼 俊幸
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キャ
ノン株式会社内

(72)発明者 市川 泰弘
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キャ
ノン株式会社内

(72)発明者 神林 誠
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キャ
ノン株式会社内

(72)発明者 飯田 育
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キャ
ノン株式会社内

(56)参考文献 特開 平 5 - 34972 (J P , A)
特開 平 5 - 119530 (J P , A)

(58)調査した分野(Int. Cl. ⁷ , D B 名)
G03G 9/08, 9/10